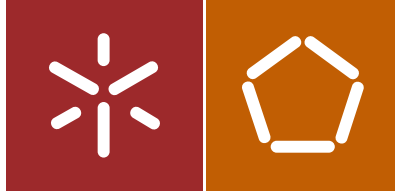


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Tiago Alexandre Lima Pereira

Desenvolvimento de revestimentos
fotocatalíticos de TiO_2 com rugosidade
controlada



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Tiago Alexandre Lima Pereira

Desenvolvimento de revestimentos
fotocatalíticos de TiO_2 com rugosidade
controlada

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Carlos Tavares

Outubro de 2014

Agradecimentos

Esta dissertação de mestrado não podia ter sido concluída sem a ajuda de algumas pessoas, às quais manifesto os meus mais sinceros agradecimentos:

Ao Professor Carlos Tavares, orientador desta dissertação, quero agradecer a disponibilidade e paciência que sempre demonstrou, as indicações precisas e objetivas que me permitiram avançar no estudo, e os conselhos para a vida, dados com sabedoria e com a melhor das intenções.

À Professora Graça Minas, do Departamento de Engenharia Industrial, pela autorização da utilização do perfilómetro nas medições de perfil de superfície das amostras, fulcrais para a dissertação.

À Vânia Pinto, pelas muitas horas despendidas a realizar os ensaios de perfilometria, sempre com toda a disponibilidade e simpatia.

À Maria Castro, pela orientação inicial na forma de produção de filmes finos, ensinando como manusear a câmara de deposição e o cuidado a ter com as amostras.

À Juliana Marques, pela orientação no ensaio fotocatalítico e pelo apoio que sempre demonstrou para as dificuldades da dissertação.

Aos meus amigos, pelo apoio constante em todos os momentos da dissertação, pela compreensão das minhas ausências, e pelas palavras de incentivo sempre presentes.

À minha família, o meu agradecimento pelo apoio incondicional que sempre demonstraram, por serem o meu pilar e o meu porto de abrigo em todos os momentos da minha vida. Sem vocês esta dissertação nunca seria concluída.

Resumo

O problema da disponibilidade e qualidade da água é uma temática cada vez mais alvo de estudo devido à crescente escassez de água potável. Os custos de fornecimento e tratamento de água podem ser elevados, mas serão sempre mais reduzidos quando comparados com os custos à saúde humana caso haja fornecimento de água contaminada.

A degradação fotocatalítica é considerada um processo viável para a remoção de componentes orgânicos tóxicos de efluentes industriais. É um processo de oxidação avançado que utiliza o efeito da radiação UV para produzir radicais hidroxilo de alto poder oxidante através da utilização de um catalisador.

O catalisador mais utilizado no processo de fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio (TiO_2) pois é o semiconductor com melhor rendimento para o efeito fotocatalítico quando comparado com outros semicondutores existentes (ZnO , SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2), para além das suas boas propriedades intrínsecas como baixa toxicidade, estabilidade química e baixo custo. No entanto o seu hiato energético (3,2 eV) apenas permite a excitação de eletrões por radiação UV, o que diminui a sua eficiência sob a radiação solar.

O objetivo deste trabalho é o estudo do desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos de TiO_2 depositados sobre vidro, com a introdução de uma camada interfacial de um filme de hastelloy (liga Níquel-Molibdénio) utilizando a técnica de pulverização catódica por magnetron. O crescimento desordenado da liga irá promover a deposição subsequente de um filme fino de TiO_2 mais rugoso, com maior área específica e, consequentemente, melhor desempenho fotocatalítico. Começou-se por depositar vários filmes de hastelloy sobre vidro com parâmetros variados para assim se obter o máximo de rugosidade superficial possível. Em seguida, foram depositados filmes de TiO_2 sobre uma camada otimizada de hastelloy com os seus valores de rugosidade e constante de degradação comparados com os valores para filmes de TiO_2 depositados sobre vidro. Os valores de rugosidade foram obtidos através de ensaios de perfilometria com ponta de diamante enquanto o valor de constante de degradação será calculado através de um ensaio fotocatalítico, estudando a variação da absorvância de um corante ao longo do tempo.

Verificou-se que a deposição sobre hastelloy promove o aumento da rugosidade e da constante de degradação para filmes finos de TiO_2 , podendo ser utilizado como método complementar à dopagem de filmes de TiO_2 fotoativos.

Abstract

The problem of water availability and quality is a subject increasingly targeted for study because of the growing shortage of drinking water. Water treatment and supply costs may be high but they will always be lower when measured against the costs for human health if there is a supply of contaminated water.

Photocatalytic degradation is considered a viable process for removal of toxic organic components from industrial wastewater. It's an advanced oxidation process that uses the effects of UV-radiation to produce high oxidizing power hydroxyl radicals, by means of a catalyst. The catalyst most commonly used in the photocatalytic process is titanium dioxide (TiO₂), in due to its higher photocatalytic outcome when compared with other existing semiconductors (ZnO, SnO₂, SiO₂, ZrO₂) in addition to its good properties such as low toxicity, chemical stability and low cost. However, its energy gap (3,2 eV) only allows electron excitation by UV-radiation, which decreases their efficiency under the sunlight.

The objective of this paper is the study of photocatalytic coatings development, deposited in glass, with an interfacial layer of hastelloy (nickel-molibdenium) film by means of the magnetron sputtering deposition. The disordered thin film growth will promote the deposition of a rough TiO₂ thin film, with higher specific surface area and, therefore, better photocatalytic performance. The study began with several Hastelloy thin films depositions, with varied parameters in order to achieve maximum superficial roughness. Afterwards, thin TiO₂ films were deposited on an optimized hastelloy layer with its roughness and degradation constant values compared to the values of TiO₂ glass deposited thin films. The roughness values were obtained by stylus diamond perfilometry while the degradation constant value was measured by a photocatalytic test, studying a dye absorvance variation over time.

It was found that the hastelloy deposition promotes increased surface roughness and degradation constant for TiO₂ thin films, and can be used as a complementary method of photoactive TiO₂ thin film doping.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract	vii
Índice de figuras	xi
Índice de Tabelas.....	xv
Nomenclatura	xvii
1. Introdução.....	1
2. Processos Oxidativos Avançados (POA)	3
2.1. Processos homogêneos	4
2.2 Fotocatálise heterogênea.....	5
2.2.1. Parâmetros que influenciam a fotocatalise	7
2.2.2. Corantes	8
3. Rugosidade	11
3.1. Perfilometria	12
3.2. Tratamento de dados de perfilometria	15
4. Espectroscopia de Absorvância	19
4.1. Ensaio fotocatalítico	21
5. Difração de raio-X.....	23
6. Materiais Utilizados	27
6.1. Dióxido de Titânio.....	27
6.2 Hastelloy B3	29
6.3. Dióxido de Titânio depositado sobre camada de hastelloy	31
7. Produção de filmes finos	33
7.1. Pulverização Catódica por Magnetração.....	33
7.1.1. Fonte DC e fonte DC pulsada	35
8. Atividade Experimental.....	37
8.1. Equipamento Utilizado	37
8.2. Procedimento experimental da deposição	38
8.3. Otimização dos parâmetros de Hastelloy	40
8.3.1. Pressão de Árgon	40
8.3.2. Valor de polarização	43

8.3.3. Temperatura	45
8.4. Deposição de filmes finos de TiO ₂ sobre uma camada de Hastelloy	49
8.5. Estudo da rugosidade de filmes de TiO ₂ depositados sobre Hastelloy.....	49
8.6. Fotocatálise dos filmes de TiO ₂ depositados sobre hastelloy.....	54
8.7. Estudo das propriedades do TiO ₂ depositado em vidro.....	58
8.7.1. Valores de Rugosidade de filmes finos de TiO ₂ depositados sobre vidro	59
8.7.2. Fotocatálise de TiO ₂ depositado sobre vidro	61
8.8. Comparação da influência da hastelloy sobre filmes de TiO ₂	62
8.9. Influência do tratamento térmico na eficiência da fotocatalise	62
8.10. Ensaios de Difração de raios-X	66
9. Conclusão	75
Bibliografia.....	78

Índice de figuras

Figura 1- Representação esquemática do processo fotocatalítico à superfície do dióxido de titânio. Adaptado de [11].	6
Figura 2- Estrutura Molecular do corante azul-de-metileno e respetiva transformação em azul-de-metileno leuco [21].	8
Figura 3- Aquisição de dados topográficos por um perfilómetro [27].	13
Figura 4- Perfilómetro Dektak 150 Surface Profiler.	14
Figura 5- Ponta de diamante do perfilómetro.	14
Figura 6- Esquematização das zonas onde foram realizadas as medições de perfil de superfície.	15
Figura 7- Medida do perfil de superfície de um filme fino pelo perfilómetro.	15
Figura 8- Perfil de superfície de um filme fino não uniforme.	16
Figura 9- Aproximação polinomial a um perfil de superfície de um filme fino.	17
Figura 10- Medida do perfil entre o substrato e o filme fino.	17
Figura 11- Esquematização do espectro eletromagnético [30].	20
Figura 12- Transições eletrónicas entre orbitais [33].	21
Figura 13- Distribuição eletrónica dos eletrões [35].	23
Figura 14- difracção de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância d [37].	24
Figura 15- Diferentes sistemas cristalinos para combinação de átomos [38].	25
Figura 16- Esquema de funcionamento do modo simétrico θ - 2θ [37].	25
Figura 17- Estrutura cristalina das três estruturas do TiO ₂ : A) Anatase B) Rutilo C) Brookite [41].	28
Figura 18- Diagrama de fases Níquel-Molibdénio [42].	29
Figura 19- Redes cristalinas das fases a) NiMo b) Ni ₃ Mo c) Ni ₄ Mo [42].	30
Figura 20- Esquematização da pulverização catódica por magnetron [58].	34
Figura 21- Esquematizações das variações de: a) polarização bipolar (bias); b) fonte DC contínua e c) fonte DC pulsada.	36
Figura 22- Interior da câmara de alto vácuo.	37
Figura 23- Equipamento utilizado na produção de filmes finos.	38
Figura 24- Esquematização do suporte do substrato de vidro ao porta-substratos.	39
Figura 25- Gráfico de colunas para valores de rugosidade dos filmes de hastelloy depositados com variação da pressão de argon.	41

Figura 26- Gráfico de colunas dos valores de espessura para filmes de hastelloy depositados com variação da pressão de árgon.....	42
Figura 27- Valores de rugosidade para filmes de hastelloy com variação de polarização.....	44
Figura 28- Valores de espessura para filmes de hastelloy com variação de polarização.....	44
Figura 29- Valores do parâmetro R_a dos filmes de hastelloy em função da polarização e da potência de aquecimento	47
Figura 30- Valores do parâmetro R_q dos filmes de hastelloy em função da polarização e da potência de aquecimento	47
Figura 31- Valores de espessura para filmes de Hastelloy com variação de temperatura e polarização	48
Figura 32- Valores de rugosidade para filmes de TiO_2 depositados sobre hastelloy com variações de oxigénio	51
Figura 33- Variação dos valores de rugosidade para filmes TiO_2 depositados sobre hastelloy com variação de árgon.....	52
Figura 34- Valores de espessura dos filmes de bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro com variação de oxigénio e árgon	53
Figura 35- Equipamento necessário ao ensaio fotocatalítico: A) Fonte do LED-365 nm THORLABS; B) espectrómetro UV/Visível Scan-Spec HR da Scansci; C) Porta-célula com LED-365; D) agitador magnético Magnetic Stirrer HI 190M e E) fonte de excitação Hamamatsu Photonics K.K., modelo L10761.....	54
Figura 36- Medidor de Irradiância	55
Figura 37- Solução aquosa de azul-de-metileno e modo de colocação do filme na célula de quartzo.....	55
Figura 38- Filme colocado na célula de quartzo durante o ensaio fotocatalítico	56
Figura 39- Gráficos de absorvância de um filme fotocatalítico ao longo do tempo	56
Figura 40- Variação da absorvância em função do tempo para filmes bi-camada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro.....	57
Figura 41- Valores da constante de degradação para os filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro.....	58
Figura 42- Comparação dos valores de R_a para filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro e filmes de TiO_2 depositados sobre vidro.....	60
Figura 43- Comparação dos Valores de R_q para filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro e filmes de TiO_2 depositados sobre vidro.....	60

Figura 44- Variação da absorvância em função do tempo para filmes de TiO_2 depositados sobre vidro.....	61
Figura 45- Valores de constante de degradação do corante para filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro e filmes de TiO_2 depositados sobre vidro	62
Figura 46- Forno de resistências a alto vácuo	63
Figura 47- Base onde são colocados os filmes e câmara do forno.....	63
Figura 48- Esquematização do tratamento térmico efetuado	64
Figura 49- Variação de absorvância em função do tempo para filmes Ti HA depois do tratamento térmico.....	64
Figura 50- - Comparação dos valores de constante de degradação de filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro antes e depois do tratamento térmico.....	65
Figura 51 difratograma de raios-X Bruker AXS	66
Figura 52- Difrátogramas para um filme de hastelloy antes e depois do tratamento térmico..	67
Figura 53- Difrátogramas do filme Ti HA 01 antes e depois do tratamento térmico	68

Índice de Tabelas

Tabela 1- Formação de hidróxidos em diferentes POA. Adaptado de [5].	3
Tabela 2- Potencial de redução de vários agentes oxidativos. Adaptado de [6].	4
Tabela 3- Propriedades da Anatase e Rutilo adaptadas de [41]	29
Tabela 4- composição química do alvo de hastelloy [44]	30
Tabela 5- Parâmetros de deposição de filmes finos de hastelloy com variação de árgon	40
Tabela 6- Valores de rugosidade e espessura dos filmes de hastelloy com variação da pressão de árgon	41
Tabela 7- Parâmetros de deposição de filmes de hastelloy com variação de polarização	43
Tabela 8- Valores de rugosidade e espessura para filmes de hastelloy com variação de polarização	43
Tabela 9- Parâmetros de deposição de filmes de hastelloy com variação da temperatura e polarização	46
Tabela 10- Valores de rugosidade e espessura para filmes de hastelloy com variação de potência e polarização	46
Tabela 11- Parâmetros otimizados de deposição da hastelloy	48
Tabela 12- Parâmetros de deposição de filmes de TiO_2 depositados sobre hastelloy com variação de oxigénio e árgon	50
Tabela 13- Valores de rugosidade e espessura para filmes de TiO_2 depositados sobre hastelloy com variação de oxigénio	50
Tabela 14- Valores de rugosidade e espessura para filmes de TiO_2 depositados sobre hastelloy com variação de árgon	52
Tabela 15- Valores da constante de degradação k_a ao longo do tempo para filmes de bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro	57
Tabela 16- parâmetros de deposição de filmes de TiO_2 depositados sobre vidro com variação de oxigénio	59
Tabela 17- Valores de rugosidade e espessura para filmes de TiO_2 depositados sobre vidro	59
Tabela 18- Valores de constante de degradação para filmes TiO_2 depositados sobre vidro	61
Tabela 19- Valores de constante de degradação para filmes bi-camada de hastelloy/ TiO_2 depois do tratamento térmico	65

Nomenclatura

a – Parâmetro de rede cristalina

A – Absorvância

Ar⁺ – Ião de árgon

B. C. – Banda de condução

Bias – Voltagem de polarização do substrato

Br₂ – Bromo

B. V. – Banda de valência

c – Velocidade de luz no vácuo

C – Concentração num determinado tempo

C₀ – Concentração inicial do corante

CdS – Sulfureto de Cádmio

Cl₂ – Cloro

ClO₂ – Dióxido de cloro

CVD – Deposição química de vapores

DC – Corrente contínua

e⁻ – Eletrão

E – Energia do fotão

E⁰ – Elétrodo de hidrogénio

F₂ – Flúor

Fe²⁺ – Ião de ferro

Fe₂O₃ – Óxido de ferro

h – Constante de Planck

h⁺ – Lacuna

hν – Fotão

HA – Filme de hastelloy

HO* – Radical Hidróxilo

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogénio

I – Intensidade da difração

k_a – Constante cinética de degradação de 1^a ordem

k_r – Constante cinética de degradação

K – Constante dependente da fórmula da partícula (Equação de Scherrer)

K – Constante de equilíbrio de adsorção

KMnO₄ – Permanganato de potássio

mbar – Unidade de pressão (milibar)

Mo – Molibdénio

nm – Nanómetro

N – Pontos na ordenada

Ni – Níquel

O^{2•} – Radical Peróxido

O₃ – Ozono

PLD – Deposição Pulsada por Laser

POA – Processo Oxidativo Avançado

PVD – Deposição Física de Vapores

r_j – Distância vertical entre linha média e altura

Ra – Média aritmética do perfil

Rq – Média aritmética das alterações de altura medidas no perfil

Sccm – (cm³/min)

t – Tempo

Ti HA – Filmes bi-camada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro

TiO₂ – Dióxido de titânio

TT – Tratamento térmico

UV – Radiação ultravioleta

ZnO – Óxido de zinco

vs – Versus

f – Frequência

λ – Comprimento de onda

μm – Micrómetro

μs – Microsegundo

α – Coeficiente de absorção

θ – Ângulo de difração

β (2θ) – Largura a meia altura do pico de difração (FWHM)

at.% – Percentagem atómica

1. Introdução

Uma das grandes problemáticas deste século é a disponibilidade e qualidade da água devido à crescente escassez de água potável. A intensa agricultura dos últimos 30 anos aumentou acentuadamente o uso de diferentes tipos e quantidades de pesticidas. Estes compostos são, na sua maioria, não-biodegradáveis e estão entre os principais compostos orgânicos poluentes que se encontram em águas superficiais e subterrâneas e podem ser tóxicos ao ambiente aquático e ao homem, pelo que têm de ser removidos de forma a garantir água potável de qualidade [1]. Esta situação levou a uma expansão muito significativa do interesse científico e comercial nos últimos anos, pois cada vez há mais restrições legais relativas à qualidade das emissões [2].

Estes efluentes industriais são tratados convencionalmente através de processos biológicos, de extração e de adsorção. No entanto, estas técnicas apresentam limitações para aplicação em sistemas com concentrações variadas ou em presença de vários componentes orgânicos diferentes. Este facto, aliado ao aumento constante da utilização destes compostos pela indústria, leva a que estes processos tenham dificuldade em garantir uma purificação de água eficaz sem aumentar os custos e o tempo do processo [3].

Um dos métodos alternativos passa pelo processo de fotocatalise heterogénea, processo incluído nos processos oxidativos avançados (POA), que se têm destacado no tratamento de águas residuais em virtude da sua capacidade intrínseca de remover poluentes orgânicos por ação direta da luz do nosso espectro solar [4]. Estes processos são baseados na formação de radicais hidroxilo (OH^*) altamente oxidantes que vão reagir com os mais variados tipos de componentes orgânicos, levando à sua mineralização ou formação de produtos de menor toxicidade, com libertação de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Radicais hidroxilo são a forma neutra do ião hidróxido. Por serem muito reativos são também de curta duração. Os POA são processos limpos e não-seletivos, são eficazes em meio líquido, gasoso ou sólido, a mineralização dos contaminantes não leva à formação de subprodutos (ao contrário dos métodos convencionais que produzem clorofenóis) e podem ocorrer a temperatura e pressão normais [5].

Apesar da existência de vários fotocatalisadores, filmes finos nanocristalinos de dióxido de titânio (TiO_2) são cada vez mais indicados como revestimentos fotoativos, pois apresentam grande estabilidade química em solução aquosa para toda a gama de valores de pH, baixo custo, são não-tóxicos, insolúveis em água, fotoestáveis e quimicamente inertes. Possui um hiato energético relativamente alto (3,2 eV) pelo que apenas a componente UV-A da luz solar

Desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos de TiO_2 com rugosidade controlada

ativa o processo [3]. Depositando o filme sobre uma camada de uma liga metálica (Hastelloy B3), pretende-se que a morfologia dessa camada, que possui um crescimento desordenado, promova o aumento da área específica de superfície (maior rugosidade) do filme de TiO_2 e, conseqüentemente, melhore o seu desempenho fotocatalítico, tornando viável a sua utilização em revestimentos fotoativos.

2. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos avançados de oxidação têm-se tornado cada vez mais importantes no tratamento e descontaminação ambiental em virtude da sua elevada capacidade destrutiva de substâncias orgânicas. Estes processos são baseados na formação de radicais hidroxilo (OH*) altamente oxidantes, que possuem a capacidade de oxidar compostos orgânicos levando à formação de dióxido de carbono e água. Na tabela 1 encontram-se esquematizados todos os processos [3,5].

Tabela 1- Formação de hidróxidos em diferentes POA. Adaptado de [5].

Método	Reação química	Radiação necessária
UV/H ₂ O ₂	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^*$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/O ₃	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH^*$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow O_2 + OH^* + OH_2^*$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/TiO ₂	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$ $TiO_2h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + OH_{ad}^*$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$ $TiO_2h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + OH_{ad}^*$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^* + OH^-$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ /TiO ₂	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$ $TiO_2h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + OH_{ad}^*$ $S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Reação-Fenton)	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^* + OH^-$	
UV/H ₂ O ₂ /Fe (Reação de foto-Fenton)	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^* + OH^-$ $Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH^*$	$\lambda < 580 \text{ nm}$

É possível observar que todos os processos exigem radiação para que a remoção de poluentes seja possível, à exceção da reação de Fenton. Os processos de fotólise com ozono (UV/O₃) e peróxido de hidrogénio (UV/H₂O₂) necessitam de radiação de comprimentos de onda muito baixos (banda UV) quase inexistentes na luz solar pelo que seria sempre necessário adquirir lâmpadas de comprimento de onda específico, encarecendo o processo. A fotocatalise heterogénea com dióxido de titânio (TiO₂) e o processo de foto-Fenton são muito

interessantes pois podem utilizar a componente UV-A da luz solar para irradiar ambientes contaminados visto que o comprimento de onda necessário é inferior a 380 nanómetros [5].

Os potenciais redutores de vários agentes oxidativos encontram-se identificados na tabela 2 em Volts, quando comparados como eléctrodo normal de hidrogénio ($E^0=0V$) [6]:

Tabela 2- Potencial de redução de vários agentes oxidativos. Adaptado de [6].

Oxidante	Potencial de redução (V)
Fluor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxilo (OH*)	2,80
Ozono (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogénio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,50
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09

2.1. Processos homogéneos

Um processo homogéneo é assim denominado porque não exige um catalisador para a formação de radicais hidroxilo. Fazem parte dos processos homogéneos a fotólise com peróxido de hidrogénio (UV/H₂O₂) e a fotólise com ozono (UV/O₃) [3][6].

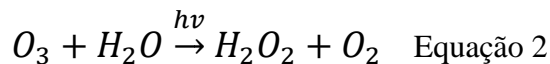
No processo UV/H₂O₂ o agente oxidante possui um potencial de redução aceitável (1,77) no entanto o seu uso individual não é eficiente em ambientes complexos com uma taxa de reação baixa. É necessário que aja em conjunto com outro reagente ou com uma fonte de energia. Com radiação UV inferior a 310 nm, o H₂O₂ consegue gerar radicais hidroxilo através da equação 1.



Em termos de potencial de redução, o H₂O₂ estar em desvantagem em comparação com outros agentes oxidantes, no entanto possui a vantagem de ser completamente solúvel em água, pelo que não necessita de ser separado depois do tratamento.

O ozono possui um potencial mais elevado (2.07 V), no entanto possui várias desvantagens. É necessário uma grande quantidade de energia para criar ozono e a sua eficiência está extremamente dependente da transferência de massa entre o gás e o líquido,

que é dificultada pela baixa solubilidade do ozono em solução aquosa. O processo UV/O₃ consiste na irradiação de UV numa solução saturada de ozono produzindo H₂O₂ (equação 2) que também será exposto à radiação UV para a formação dos radicais hidroxilo (equação 1) [3][6].



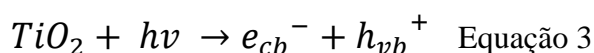
2.2 Fotocatálise heterogénea

A fotocatálise heterogénea está associada à ativação de um semicondutor por ação de luz solar ou artificial que vai degradar compostos em meio aquoso. Os materiais que podem ser utilizados são o dióxido de titânio (TiO₂), o sulfureto de cádmio (CdS), o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de ferro (Fe₂O₃) pois estes semicondutores possuem a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução vazia. A diferença de energia entre estas bandas é designada por hiato energético. Destes materiais os mais eficientes são o TiO₂ e o ZnO, embora este último seja instável na gama UV [7].

O TiO₂ é o semicondutor mais estudado nos processos de fotocatálise heterogénea devido às suas características químicas e físicas, pois apresenta elevada estabilidade química em solução aquosa para toda a gama de valores de pH, não toxicidade e baixo custo. Pode apresentar 3 tipos de estrutura, a anátase, o rútilo e a brookite. O dióxido de titânio mais estudado nos processos de fotocatálise heterogénea é o P25 comercializado pela Evonik [3,8].

Em geral, os processos de fotocatálise heterogénea mais eficientes utilizam o catalisador em suspensão [9], podendo este ser depois recuperado por filtração e/ou sedimentação, e posteriormente reintroduzido no processo de fotodegradação [3]. No entanto, autores têm sugerido a utilização de TiO₂ depositado em vários materiais. Os valores de eficiência fotocatalítica, no entanto, ainda são inferiores pelo que mais estudos terão de ser realizados para reduzir estas perdas e tornar o TiO₂ depositado em sólidos uma alternativa válida [10].

A reacção fotocatalítica é iniciada com a fotoexcitação de um eletrão que é promovido da banda de valência (h_{vb}^+) para a banda de condução (e_{cb}^-). A absorção de um fóton com energia ($h\nu$) igual ou superior à separação das bandas (hiato energético) do catalisador move um eletrão da banda de valência (B.V.) para a banda de condução (B.C.) gerando lacunas (h^+) na B.V. e eletrões livres na B.C.[11]



No caso do TiO₂, o potencial de separação das bandas é de 3,20 eV [12]. O elétron vai funcionar como agente redutor e a lacuna como agente oxidante. As moléculas de O₂ adsorvido reagem com o e⁻ formando radicais superóxidos O₂^{·-} (processo de redução), enquanto na B.V. a h⁺ com carga positiva reage com as moléculas de H₂O e OH⁻ adsorvidas pelo semiconductor formando radicais hidroxilo HO^{*} (processo de oxidação).

Na figura 1 encontra-se uma representação sistemática dos fenômenos.

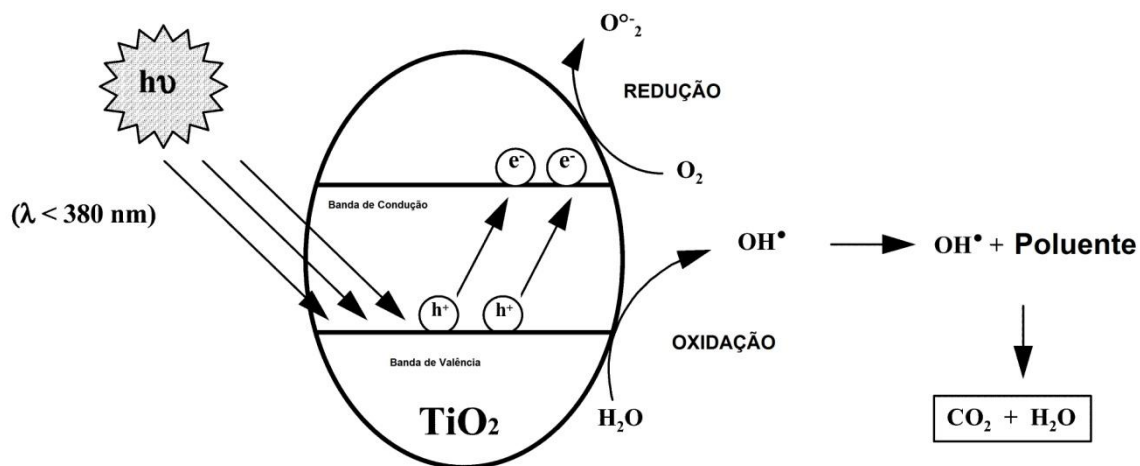
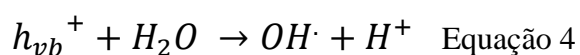
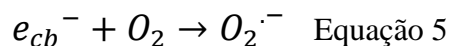


Figura 1- Representação esquemática do processo fotocatalítico à superfície do dióxido de titânio. Adaptado de [11].

À superfície do catalisador, as moléculas de água adsorvidas irão ser oxidadas pelas lacunas devido à sua carga positiva formando radicais hidroxilo.



Na banda de condução o O₂ é reduzido a radicais superóxidos pelos elétrons fotoexcitados.



Os radicais formados conseguem oxidar a maioria dos compostos orgânicos formando compostos inofensivos como H₂O e CO₂ [13].

Para que a fotocatalise seja mais eficiente, é necessário ter em conta o processo de recombinação. O elétron fotoexcitado é libertado por redução da superfície do TiO₂, mas depois de excitado liberta a energia adquirida reocupando a sua posição inicial para um nível de energia mais baixo. Os processos de recombinação libertam calor e são de evitar [14].

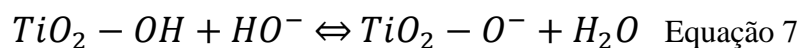
2.2.1. Parâmetros que influenciam a fotocatalise

A eficácia do processo de fotocatalise depende ainda de outros parâmetros. O tipo e intensidade da radiação, o tipo e concentração de catalisador usado, a concentração de poluente orgânico de teste, o pH dessa solução, e o teor de íons inorgânicos presentes em solução.

A escolha da fonte de radiação tem de ter em conta as características do semicondutor. No caso do TiO₂, apenas comprimentos de onda inferiores a 380 nm poderão ser considerados pelo que apenas 5% da radiação solar é aproveitada para o processo fotocatalítico [15]. No entanto, este procedimento permite uma redução significativa no custo do processo, quando comparado com a utilização de lâmpadas de comprimento de onda específico.

A reação fotocatalítica é também fortemente influenciada pela concentração do catalisador. É necessário determinar para cada caso a concentração adequada de modo a evitar excessos pois estes podem funcionar como barreiras à radiação levando à recombinação do par eletrão/lacuna e diminuindo a eficiência da absorção de fotões. Do mesmo modo, elevadas concentrações de contaminantes podem saturar o catalisador diminuindo o acesso das moléculas de água e oxigénio ao TiO₂ diminuindo a formação de radicais hidroxilo [16].

Outro fator importante no processo de fotocatalise é o valor de pH da solução, pois influencia as propriedades à superfície do catalisador. Se o valor de pH estiver abaixo do ponto isoelétrico do catalisador a superfície fica carregada positivamente (Equação 6), se estiver superior ao ponto isoelétrico a superfície fica carregada negativamente (Equação 7) o que pode influenciar na adsorção de contaminantes à superfície do catalisador. No caso do TiO₂, o seu ponto isoelétrico é para pH igual a 6,3 [17].



Outro parâmetro importante é a concentração de agentes oxidantes para a formação dos radicais hidroxilo, normalmente oxigénio. Quanto maior a sua concentração, mais eletrões se irão combinar através do processo de redução, diminuindo, conseqüentemente, a sua recombinação e melhorando o processo fotocatalítico. Contudo, é também possível utilizar outro tipo de oxidantes como o peróxido de hidrogénio (H₂O₂) em conjunto com as moléculas de oxigénio adsorvidas na solução para melhorar a eficiência do processo. Em contraste,

quanto maior a concentração de poluente maior a absorção de radiação, diminuindo a radiação disponível para ativar o catalisador [18].

Por fim, também a presença de íons inorgânicos como cloretos e fosfatos é um fator a ter em conta no processo. Estes íons inibem a mineralização dos poluentes orgânicos pois também são recetores de radicais livres e vão competir pelos locais ativos do catalisador [11].

2.2.2. Corantes

Desde o século XX que os corantes naturais vão sendo substituídos por corantes sintéticos que representam, hoje em dia, mais de dez mil compostos orgânicos sintéticos ligados à indústria têxtil. O número de corantes continua a crescer e a diversificar-se devido à demanda constante de novas combinações, pelo que se torna pertinente estudar formas de utilizar os corantes de forma sustentável, sem causar danos ao ambiente e ao homem, danos esses que são causados, principalmente, pelas indústrias têxteis, pois estima-se que 15% dos corantes utilizados são perdidos durante o processo de tingimento e acabam por ser libertados em efluentes têxteis [19].

O corante é uma substância que absorve a luz natural e a reflete em comprimentos de onda específicos, possuindo uma afinidade com o substrato em que vai ser aplicado, normalmente em solução aquosa.

O corante azul-de-metileno é um composto orgânico heterocíclico aromático com a fórmula C₁₆H₁₈N₃SCl. À temperatura ambiente, apresenta-se como um sólido inodoro de cor verde escura, que forma uma solução azul quando é dissolvido em água ou álcool. É um corante utilizado na indústria têxtil mas também em áreas muito variadas como na medicina e na química [20].

Este corante é mineralizado através de processos de adsorção e floculação, processos caros e relativamente demorados. A fotocatalise heterogénea é um método alternativo de mineralização mais económico, degradando os cromóforos do corante através da utilização de TiO₂ como catalisador, diminuindo a intensidade da cor, designada de azul-de-metileno leuco [21].

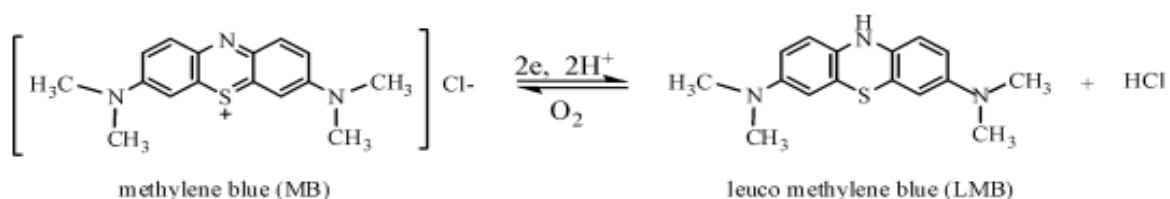


Figura 2- Estrutura Molecular do corante azul-de-metileno e respetiva transformação em azul-de-metileno leuco [21].

Desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos de TiO_2 com rugosidade controlada

Para o estudo da degradação fotocatalítica, não há maior demonstração da eficácia de um catalisador do que ver a destruição de um poluente e a mais pequena perda de material na solução de azul-de-metileno através da mineralização provocada pela fotocatalise influencia a sua cor até se transformar em azul-de-metileno leuco.

3. Rugosidade

A rugosidade da superfície é um componente relacionado com a textura da mesma. É quantificado pelos desvios verticais de uma superfície verdadeira a partir da sua forma ideal. Se esses desvios são grandes, a superfície é áspera; se forem pequenos, a superfície é lisa.

A rugosidade desempenha um papel importante no estudo da interação de um objeto com o seu ambiente. Superfícies ásperas degradam mais rapidamente e possuem um coeficiente de atrito mais elevado do que superfícies lisas. É um bom indicador de desempenho de um componente mecânico, uma vez que as irregularidades da superfície podem formar pontos de nucleação para fissuras ou corrosão. Uma maior rugosidade também promove uma melhor adesão entre dois materiais. Regra geral, um valor de rugosidade elevado é indesejável mas tal facto é difícil de controlar devido ao aumento dos custos de produção, sendo necessário procurar um equilíbrio entre o custo e o desempenho na aplicação [22,23]. No caso da liga de hastelloy, que possui um crescimento desordenado, pretende-se um valor de rugosidade elevado para que a sua morfologia promova o aumento da área específica de superfície (maior rugosidade) do filme de TiO_2 e, conseqüentemente, melhore o seu desempenho fotocatalítico.

Cada um dos parâmetros de rugosidade é calculado através da aplicação de uma fórmula descritiva da superfície. O parâmetro mais comum é o R_a (média aritmética de perfil) e era o único parâmetro que podia ser medido pelos primeiros equipamentos de perfilometria. Hoje já é possível calcular outros parâmetros como o R_q (média aritmética das alterações de altura). Por convenção, todos os parâmetros de rugosidade bidimensional são um R maiúsculo seguido de outros caracteres adicionais. Esse carácter identifica a fórmula que foi utilizado, e o R significa que a fórmula foi aplicada a um perfil de rugosidade bidimensional. Letras maiúsculas diferentes implicam que a fórmula foi aplicada a um perfil diferente. Por exemplo, R_a é a média aritmética do perfil de rugosidade bidimensional e S_a é a média aritmética da rugosidade tridimensional [24].

Uma vez que estes parâmetros reduzem todas as informações num perfil num único valor, é necessário muito cuidado na sua aplicação e interpretação. Pequenas mudanças na forma como os dados do perfil são filtrados, a linha média mal calculada, ou a própria física da medição podem afetar significativamente o parâmetro calculado. Uma vez que os materiais em estudo são filmes finos, todos os picos dos perfis medidos superiores a 20 nm serão considerados contaminações e não serão considerados no cálculo dos parâmetros de

rugosidade. Os parâmetros estudados são o Ra (média aritmética do perfil – Equação 8) e o Rq (média aritmética das alterações de altura medidas no perfil – Equação 9):

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad \text{Equação 8}$$

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|^2} \quad \text{Equação 9}$$

Estas equações foram definidas pelas normas internacionais ASME B46.1-1995, ISO4287-1997 e ISO4287/1-1997 [24].

Ambas as equações indicadas assumem o perfil de rugosidade foi filtrado a partir dos dados do perfil em bruto e que a linha média foi calculada. O perfil de rugosidade contém N ordenadas, pontos espaçados ao longo do traçado, e r_j é a distância vertical entre a linha média e o ponto de altura.

3.1. Perfilometria

A perfilometria é uma técnica básica que permite medir rapidamente a topografia de um filme fino através do uso de um perfilômetro. O perfilômetro possui uma ponta em diamante que irá ser arrastada por uma superfície com uma pressão aplicada muito leve para obter informações sobre a superfície. O movimento da ponta vai acionar um transdutor que vai converter o movimento num sinal elétrico.

Os perfilômetros de ponta já existem há mais de 60 anos mas ainda é o método de medição de rugosidade mais utilizado na indústria. Com o desenvolvimento do computador digital na década de 70, e o sinal passou a ser digitalizado, foi possível começar a calcular uma vasta gama de dados estatísticos. No entanto, as técnicas de aquisição de dados utilizadas não garantiam uma representação fiel da superfície. Só na década de 90 é que saíram as primeiras normas internacionais ISO que padronizaram a recolha de dados utilizados no cálculo de parâmetros da superfície [25].

A forma de recolha dos dados depende de todo o sistema de aquisição e não apenas nas definições que escolhemos para a nossa medição. Esse sistema é constituído por uma ponta em diamante, um transdutor LVDT (do inglês “Linear Variable Differential Transducer”) e um circuito eletrónico que transforma o sinal analógico num sinal digital [26].

A ponta do perfilómetro é um componente chave, pois é a interface entre a superfície a ser medida e o sistema de aquisição de dados. Apesar de haver uma grande quantidade de pontas que variam em forma, material, tamanho e força aplicada, a ponta mais indicada é uma ponta arredondada em diamante. Uma ponta arredondada permite uma maior força aplicada de forma a garantir um bom contacto durante a medição e pode ser aplicada numa gama mais vasta de materiais.

Durante a medição, a ponta seguirá facilmente um pico da superfície (sensível ao Angstrom), no entanto, se passar por uma depressão está limitada a descer tanto quanto o seu raio permitir o que vai reduzir na medida o tamanho verdadeiro da depressão. Esta distorção na medida é inevitável uma vez que a ponta terá sempre um tamanho finito, estando dependente do tamanho da ponta e da geometria da superfície (Figura 3). É aconselhável a utilização de pontas com o raio mais reduzido possível, no entanto o risco de dano é mais acentuado [27].

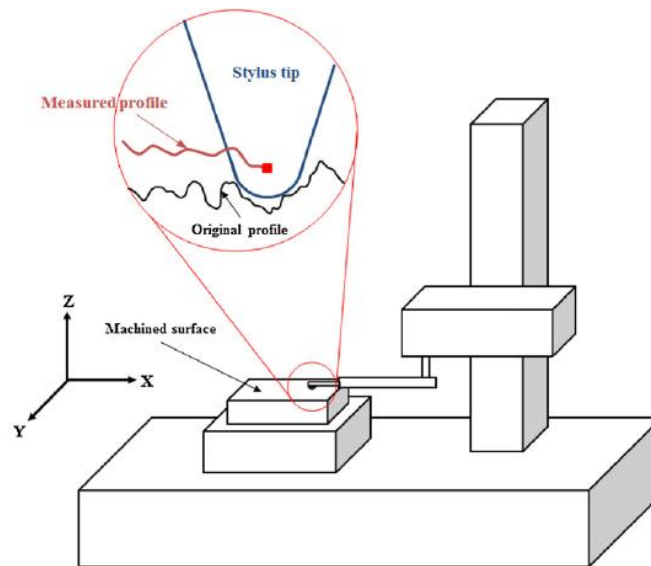


Figura 3- Aquisição de dados topográficos por um perfilómetro [27].

O transdutor LVDT vai calibrar a força exercida pela ponta de forma a evitar deformações na superfície ou danos na ponta. Um pequeno núcleo de ferrite no seu interior movimenta-se com a ponta o que permite ao transdutor converter o movimento num sinal elétrico. Este sinal analógico vai depois ser transformado num sinal digital para visualização e cálculo de parâmetros.

Os ensaios de perfilometria serão realizados no Departamento de Eletrónica Industrial da Universidade do Minho, onde se encontra o perfilómetro “Dektak 150 Surface Profiler” (Figura 4) [28].



Figura 4- Perfilômetro Dektak 150 Surface Profiler.

A ponta utilizada será uma ponta arredondada em diamante, com um diâmetro de 12,5 μm , identificada na figura 5.

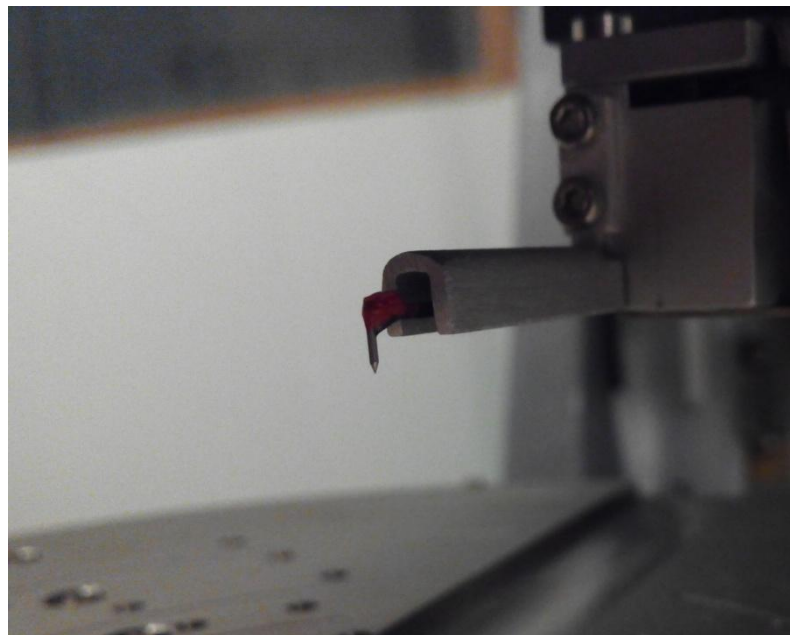


Figura 5- Ponta de diamante do perfilômetro

Foram realizadas cerca de cinco medições de 150 μm de comprimento em cada filme para um valor mais preciso de R_a e R_q . Para determinar a espessura dos filmes foram realizadas 3 medições de 1 mm em cada lado da amostra. Esta medição começará no vidro onde foi depositado o filme e atravessará a fronteira do filme até ao centro dele. A diferença de alturas será a espessura do filme.

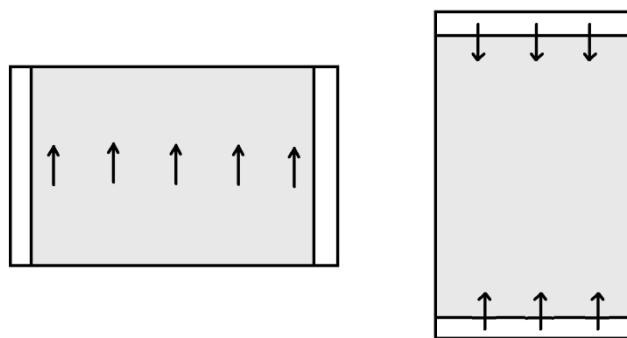


Figura 6- Esquematização das zonas onde foram realizadas as medições de perfil de superfície.

3.2. Tratamento de dados de perfilometria

Para o estudo dos valores de rugosidade foi necessário ter um certo cuidado no tratamento dos dados. Um exemplo de uma medida de um perfil de superfície é dado pela figura 6:

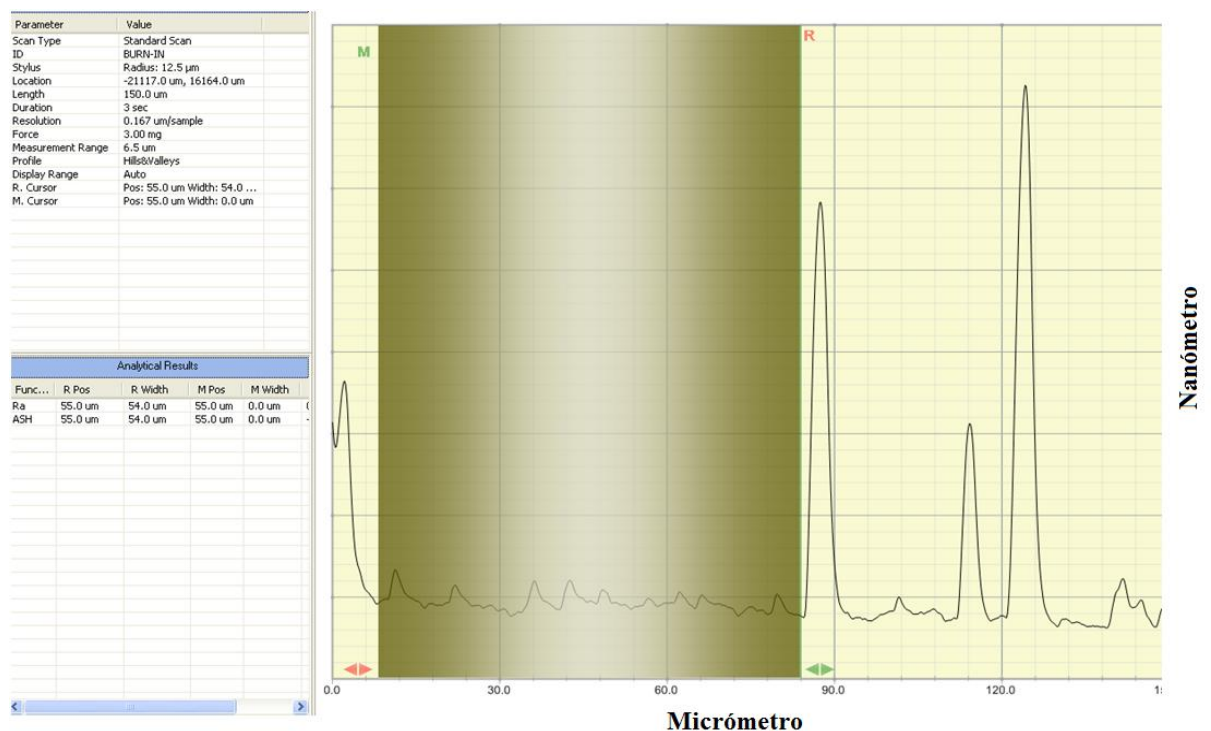


Figura 7- Medida do perfil de superfície de um filme fino pelo perfilômetro.

O perfilómetro tem a função de cálculo do valor de Ra. Para isso, é necessário indicar a zona onde se pretende medir (zona verde na figura 7) e automaticamente é indicado o valor de Ra. No entanto, a medida do perfil de superfície estende-se até aos 150 µm e nesse espaço é muito complicado efetuar uma medida sem se encontrar defeitos e contaminações (pó, impurezas) na superfície, como se pode ver na imagem, com picos demasiados elevados para terem sido criados durante a deposição do filme. De forma a não incluir defeitos ou contaminações, seleciona-se uma zona sem a presença desses defeitos para calcular o valor de Ra. No entanto, ao proceder dessa maneira, limita-se a medida a valores bastante inferiores a 150 µm, o que não é desejável. Outro fator importante prende-se com a linha média calculada pelo perfilómetro para a realização da medida. Os filmes finos, regra geral, não possuem uma superfície uniforme pelo que a linha média pode ser mal calculada em algumas zonas específicas. Um caso disso está representado na figura 8.

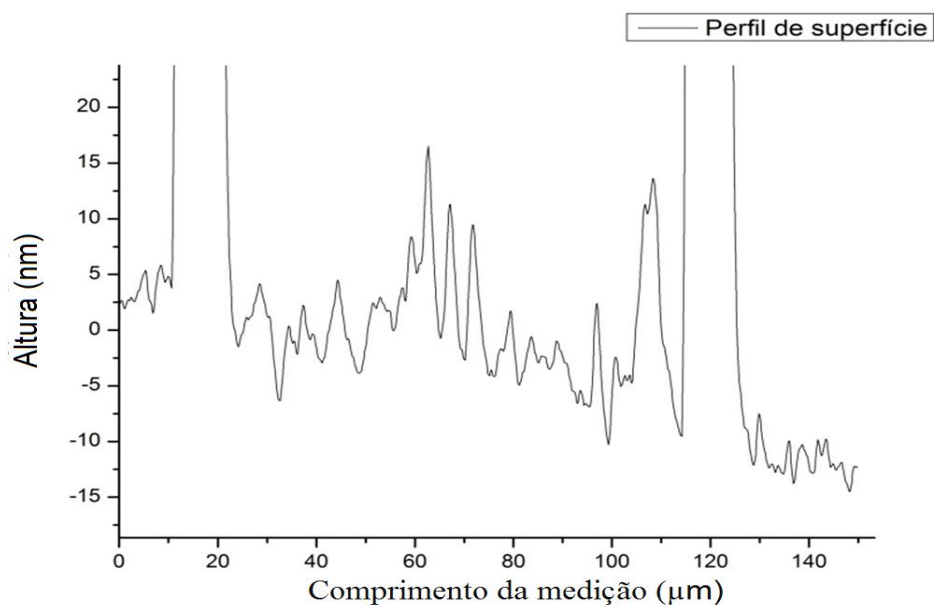


Figura 8- Perfil de superfície de um filme fino não uniforme.

É possível observar que a superfície tende para valores inferiores à linha média até uma deslocação de 15 nanómetros na posição medida a partir de 130 µm, no entanto é facilmente perceptível que nenhum dos picos dessa zona possui essa altura. Este facto é muito importante, pois não é espetável que um filme possua um valor médio de mais do que 3-4 nanómetros de rugosidade média. Assim sendo, para o estudo do perfil de uma superfície é necessário fazer uma aproximação polinomial de forma a nivelar a linha de base dos picos em estudo.

Desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos de TiO₂ com rugosidade controlada

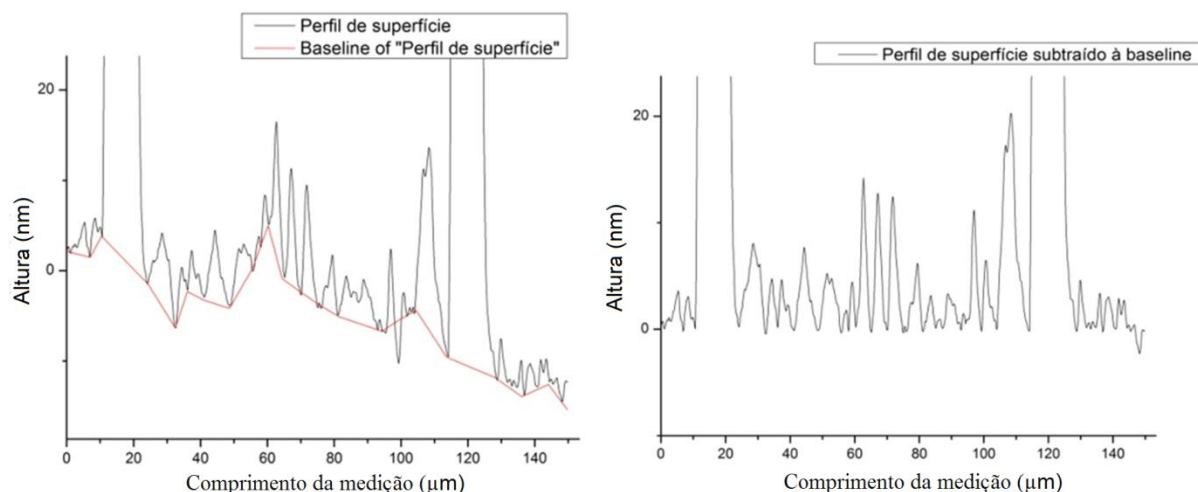


Figura 9- Aproximação polinomial a um perfil de superfície de um filme fino.

Feita a aproximação polinomial é possível aplicar as equações para o cálculo do Ra e do Rq. Este tratamento de dados será efetuado a todas as medições de perfil de superfície para se obter os valores de rugosidade com o menor erro possível.

A medida realizada para a obtenção da espessura do filme fino é realizada na fronteira entre o substrato de vidro e o filme, e terá um comprimento de 1 mm.

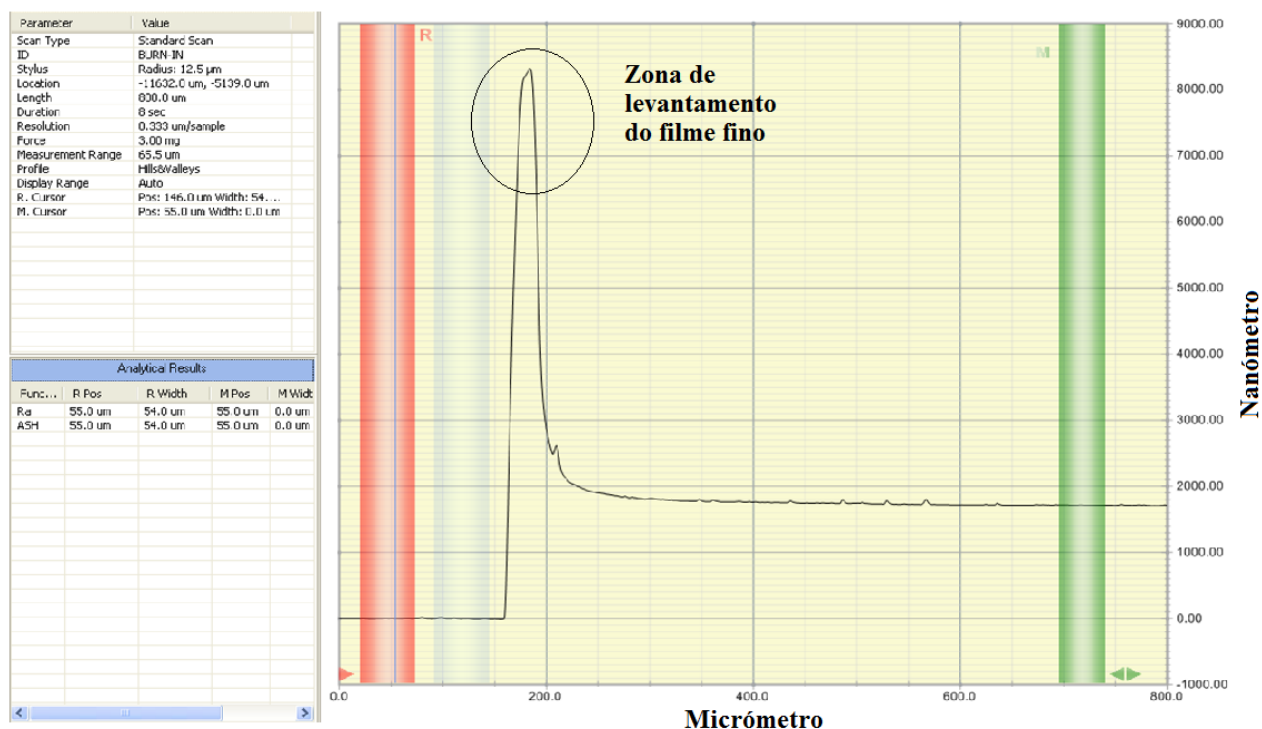


Figura 10- Medida do perfil entre o substrato e o filme fino.

Como será explicado numa fase posterior do trabalho, o substrato de vidro onde será depositado o filme fino será preso ao porta-substratos da câmara de deposição, através da utilização de uma fita adesiva Kaptom resistente a altas temperaturas. Ao retirar a fita adesiva do vidro o filme depositado nessa fronteira levanta, como se pode observar na figura 10. A medida de 1mm possui comprimento suficiente para fornecer um perfil onde é claramente visível a zona do vidro, a zona do filme e a sua fronteira. Aplicando a linha média na superfície do vidro, o perfilómetro define duas zonas distintas (vidro e filme) medindo a diferença de alturas entre os dois. Uma vez que essas zonas utilizam um valor médio de altura, procedendo depois ao cálculo dessa diferença de altura, o valor obtido para a espessura é fiável e mais preciso do que o tratamento manual do perfil. Assim sendo, os valores de espessura são calculados diretamente pelo perfilómetro.

4. Espectroscopia de Absorvância

A luz é composta por radiação eletromagnética que é muitas vezes tratada como um fenómeno de onda com um comprimento de onda bem definido. O comprimento de onda é a distância entre valores repetidos sucessivos num padrão de onda e determina a energia de um fóton que pode ser calculado pela equação:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo E a energia do fóton, h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s), c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda. Quanto maior o comprimento de onda menor será a energia do fóton. No caso de ondas eletromagnéticas a frequência é calculada pela equação seguinte:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 11}$$

Reescrevendo a equação de energia:

$$E = h \times f \quad \text{Equação 12}$$

Assim quanto maior a frequência, maior a energia do fóton, sendo a frequência inversamente proporcional ao comprimento de onda.

O espectro eletromagnético é o intervalo completo de todas as possíveis frequências da radiação eletromagnética que vai dos raios gama (baixo comprimento de onda) até às ondas de rádio (alto comprimento de onda). O espectro da luz visível está compreendido entre os 400 e os 780nm entre a região ultravioleta (200-400nm) e a região do infravermelho (70nm até 1 mm) [29].

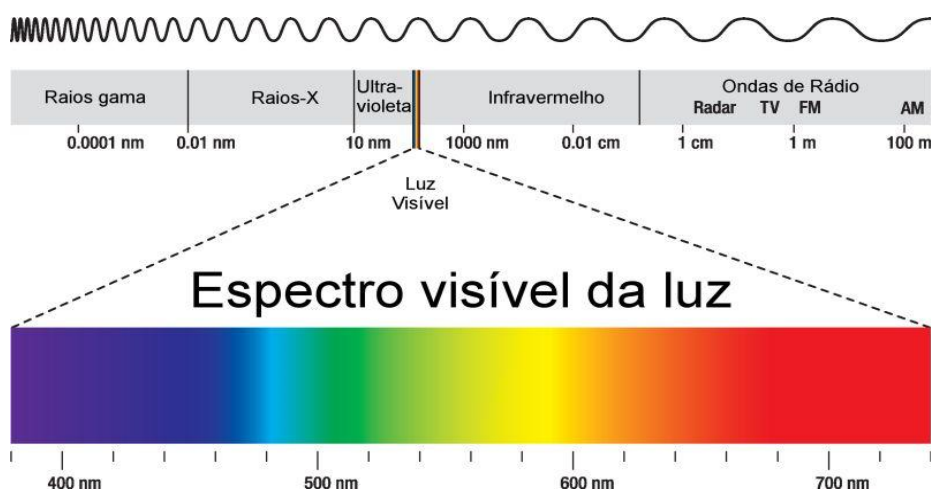


Figura 11- Esquematização do espectro eletromagnético [30].

A espectroscopia é o estudo de como a radiação eletromagnética interage com a matéria (átomos, moléculas e compostos). A espectroscopia de absorvância é uma técnica que mede a absorção de fótons por parte da matéria quando lhe é incidida radiação e está dependente do comprimento de onda. É um processo de absorção molecular muito importante para identificação de grupos funcionais nas moléculas.

Nas moléculas existem grupos funcionais chamados cromóforos ($C = C$, $C = O$), assim denominados pois são os responsáveis pela cor. É um local da molécula onde a diferença de energia entre dois orbitais coincide com a energia do espectro de luz visível. Assim, a luz visível que atinge o cromóforo pode ser absorvida devido à excitação do elétron do estado de energia fundamental para um estado de energia superior [31].

. Os elétrons de uma molécula podem pertencer a uma de três orbitais diferentes, nomeadamente as orbitais σ (orbitais ligantes simples), orbitais π (orbitais ligantes duplas ou triplas) e orbitais n (não ligantes – par isolado de elétrons). Os elétrons de orbitais σ possuem o menor nível de energia no estado fundamental e são os elétrons mais estáveis, sendo necessária uma grande quantidade de energia para se deslocarem para níveis de energia mais elevados. Como resultado, estes elétrons geralmente absorvem a radiação em comprimentos de onda inferiores à luz ultravioleta. Os elétrons de orbitais π possuem níveis de energia no estado fundamental mais elevados o que os torna menos estáveis. Por consequência, estes elétrons são excitados para níveis de energia superior quando lhes é incidido radiação UV. A luz visível não tem energia suficiente e acaba absorvida. Os elétrons de orbitais n possuem níveis de energia no estado fundamental ainda mais elevados e são excitados tanto pela radiação UV como pela radiação visível. Quando uma parte da radiação é absorvida

(excitação de elétrons) ocorre uma transição das orbitais vazias, designadas orbitais antiligantes σ^* ou π^* . É possível visualizar as diferentes transições entre orbitais ligantes e não-ligantes quando é incidida radiação UV-visível através de um espectro de absorção molecular [32][33].

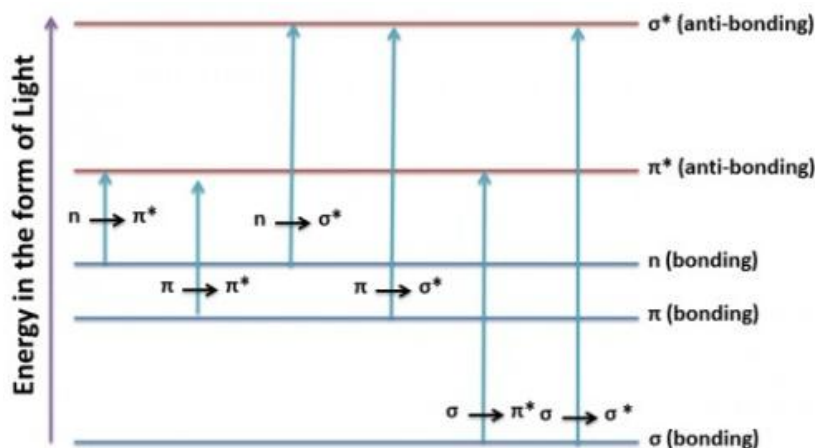


Figura 12- Transições eletrônicas entre orbitais [33].

Como se pode ver na figura 12, o espectro apresenta um conjunto de bandas pois as moléculas possuem energia vibracional para qualquer estado eletrônico. O tipo de átomos presentes vai influenciar as diferenças de energia entre as orbitais.

Um espectrofotômetro registra o grau de absorção de uma amostra em diferentes comprimentos de onda resultando num gráfico de absorvância vs comprimento de onda. Como todos os elementos possuem níveis de energia de transição definidos para os seus elétrons de orbitais π e n , a espectroscopia permite verificar os tipos de elementos presentes num composto e a quantidade de cada um desses elementos.

4.1. Ensaio fotocatalítico

Radicais hidróxilo e superóxidos possuem uma grande capacidade de oxidação, sendo capazes de oxidar moléculas orgânicas até à sua degradação completa. Regra geral, as suas cinéticas de adsorção seguem o mecanismo de Langmuir – Hinshelwood onde a velocidade de reação varia proporcionalmente com a quantidade de catalisador.

A cinética de Langmuir-Hinshelwood pode ser expressa através da equação seguinte:

$$\ln \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = k_r K t \quad \text{Equação 16}$$

Sendo C_0 a concentração inicial do corante, K a constante de equilíbrio da adsorção, C a concentração para um determinado tempo t e k_r a constante cinética de degradação. Para soluções diluídas de corante, K atinge um valor próximo de zero e a reação passa a ser de primeira ordem. Assim, a equação 16 pode ser simplificada na equação:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_a t \quad \text{Equação 17}$$

Sendo k_a a constante cinética de degradação de primeira ordem e t é o instante de medição de absorvância. Reorganizando a expressão:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_a t \quad \text{Equação 18}$$

Caso $\ln \frac{C}{C_0}$ esteja em função do tempo, é possível efetuar-se uma aproximação linear à constante de degradação do corante k_a , obtendo-se assim a sua velocidade de degradação [34].

5. Difração de raio-X

A radiação X (raios-X) é uma radiação eletromagnética com comprimento de onda que pode ir dos 0,01 aos 10 nanómetros e energia que pode ir dos 100 aos 100 keV. Os raios-X são gerados num tubo em vácuo que usa uma voltagem muito elevada para acelerar eletrões libertados por um cátodo, acabando por chocar a grande velocidade num alvo de cobre (ânodo). Estes eletrões vão libertar um eletrão da camada K em forma de fotoeletrão, formando uma lacuna nessa camada que vai ser preenchida com outro eletrão de uma camada mais externa. Se o eletrão que preencher a lacuna vier da camada L, libertará raios-X denominados $K\alpha$, se vier de uma camada mais afastada (M ou superior) libertará raios-X denominados $K\beta$ [35]. A distribuição eletrónica dos eletrões está identificada na figura 13.

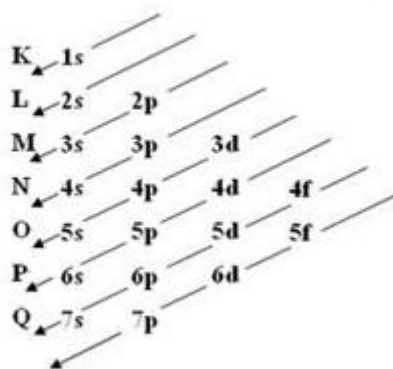


Figura 13- Distribuição eletrónica dos eletrões [35].

O comprimento de onda dos raios-X permite-lhes sondar a estrutura do material pois encontram-se na mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas, permitindo a ocorrência de difração dos raios-X nos planos cristalinos.

A técnica de difração de raios-X é das técnicas mais utilizadas na análise da estrutura cristalina dos materiais, permitindo identificar se o material é cristalino ou amorfo, as fases cristalinas presentes no material, distâncias interplanares, tamanho de grão, composição de fase, orientação dos cristais, nível de tensões entre outros.

Cada sólido cristalino possui o seu próprio padrão de difração permitindo a sua identificação. O ICCD (do inglês “International Center for Diffraction Data”) mantém uma base de dados continuamente atualizada com padrões de difração de todos os sólidos cristalinos, para além de informações importantes como as distâncias interplanares. No estudo de filmes finos, as amostras não requerem qualquer tipo de tratamento, no entanto é necessário que o filme seja espesso, para que o material do substrato não influencie o difratograma do filme que se pretende estudar [36][37].

Para que a difração de raios-X possa ser visualizada, é necessário que os raios-X sejam espelhados de forma coerente, ou seja, necessita de uma colisão perfeitamente elástica entre os fótons e os elétrons das camadas de átomos do sólido, que mantenha a onda difratada com a mesma fase e a mesma energia que a onda incidente originando um fenômeno de interferência dos fótons difratados. Caso ocorra o efeito de Compton, o fóton perde energia durante a colisão com o elétron, não mantendo a mesma fase nem mantendo a direção definida. A colisão é inelástica e a energia perdida traduz-se num aumento de temperatura (vibração). Considera-se que os raios-X foram espelhados de forma incoerente.

Quando um feixe de raios-X incide num cristal, parte da radiação incidente vai ser refletida pelo primeiro plano de átomos, enquanto a restante radiação penetra na estrutura, sendo refletida por um plano de átomos interior, percorrendo um percurso superior, e assim sucessivamente [36][37].

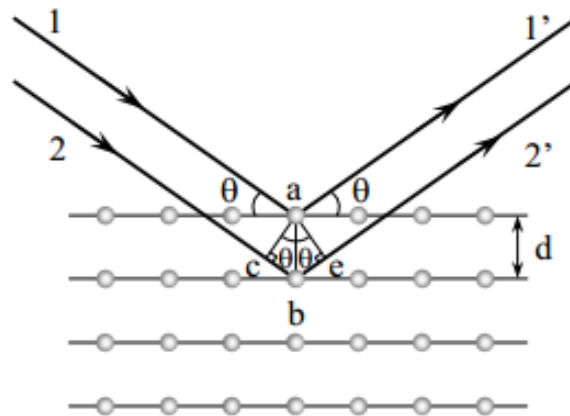


Figura 14- difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância d [37].

Sempre que a diferença de percurso entre os raios difratados se igualar a um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) da radiação incidente ocorre interferência construtiva, verificando-se a lei de Bragg [37]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 18}$$

Onde θ é o ângulo de incidência dos raios-X e d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (Índices de Miller). As várias formas de combinação dos átomos em células unitárias da estrutura cristalina estão identificadas na figura 15.

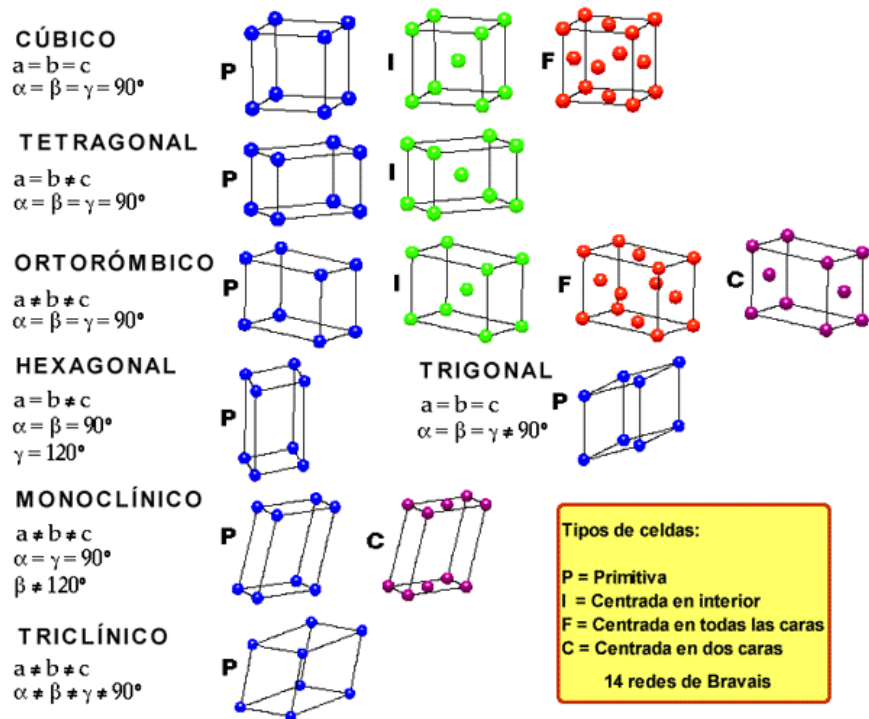


Figura 15- Diferentes sistemas cristalinos para combinação de átomos [38].

Os difratogramas resultantes da análise de XRD foram obtidos recorrendo ao modo simétrico, também denominado modo θ - 2θ . Neste modo de funcionamento, o ângulo de incidência α é sucessivamente posicionado em valores θ através da rotação da amostra, com o detetor posicionado simultaneamente na direção de difração 2θ , permitindo assim registar a intensidade de difração $I(2\theta)$ [37].

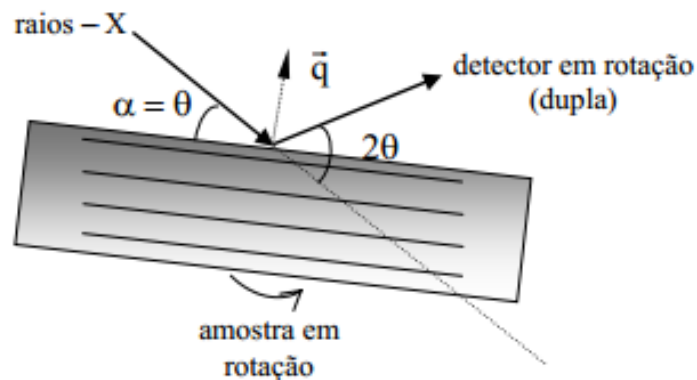


Figura 16- Esquema de funcionamento do modo simétrico θ - 2θ [37].

Um padrão de difração de raios-X típico consiste numa sequência de picos característicos com o ângulo de incidência da radiação. Estes picos variam de acordo com as propriedades do material. A largura do pico de difração é influenciada pelo volume do cristal, pelo tamanho de grão e pelas tensões não uniformes causadoras de deformações. Quando o material está sob tensões uniformes, seja de compressão ou de tração, na direção paralela à superfície, ocorre uma contração da célula unitária levando a um deslocamento dos picos.

Através do estudo desses picos, é possível calcular o tamanho de grão através da Lei de Scherrer [39]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 19}$$

Sendo D o tamanho médio de grão, K uma constante dependente da forma das partículas (K=0,94), λ o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo de difração e $\beta(2\theta)$ a largura do pico de difração a meia altura [39].

6. Materiais Utilizados

6.1. Dióxido de Titânio

A mecânica quântica estabelece que os elétrons de um átomo não podem assumir um nível de energia arbitrário, mas sim níveis de energia fixos que um elétron pode ocupar. Quando um grande número desses níveis de energia estão próximos e com energias semelhantes podemos denominá-los banda de energia. Os elétrons procuram minimizar a energia do material indo para as bandas de energia mais baixas. No entanto, o princípio de exclusão de Pauli defende que os elétrons não podem ir todos para esses níveis de energia mais baixos, pelo que os elétrons vão preenchendo dos níveis mais baixos para os mais altos. À última banda de energia ocupada por elétrons ligados denominamos banda de valência (BV), enquanto a banda de condução (BC) é o próximo nível energético permitido, onde os elétrons são livres e se podem movimentar no material. A linha que separa a BV da BC denomina-se de nível de energia de Fermi e a sua posição é muito importante em mecanismos de condução elétrica.

Apenas os elétrons da BV são livres de se movimentar. Nos metais, a BV e a BC estão muito próximas do nível de Fermi. Uma vez que possuem uma banda de valência incompleta, facilmente um elétron salta para a BC. Nos materiais isolantes a BV está completamente preenchida e separada da BC por um hiato energético (E_{gap}) muito elevado pelo que um elétron precisaria de muita energia para conseguir saltar para a BC. Nos semicondutores a BV está completamente preenchida mas o hiato energético é menor que nos isolantes pelo que uma aplicação de energia poderá fazer saltar o elétron para a BC [13].

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em processos de fotocatalise heterogénea, mas também é utilizado noutras áreas como na produção de superfícies auto-limpantes devido às suas propriedades hidrofílicas e, quando dopados, na produção de revestimentos condutores transparentes para contactos frontais de células fotovoltaicas. Apresenta grande estabilidade química em solução aquosa para toda a gama de valores de pH, baixo custo, é não-tóxico, insolúvel em água, é fotoestável e quimicamente inerte. Possui ainda a vantagem de utilizar a componente UV-A da luz solar e oferece a possibilidade de ser depositado em sólidos [14][40].

Relativamente à estrutura cristalina o dióxido de titânio pode apresentar 3 tipos de estruturas, a anatase, o rutilo e a brookite. O rutilo é a forma mais estável para partículas de tamanho superior a 35 nm enquanto a anatase é a fase mais estável para partículas de tamanho

inferior a 30nm. A brookite é a forma mais rara pois é altamente instável. Em todas estas formas, os átomos de titânio (Ti^{4+}) estão ligados a uma rede de seis oxigénios (O^{2-}) formando uma rede octaédrica. Na anatase, estes octaedros estão ligados entre si pelos vértices no plano (001) resultando numa estrutura tetragonal de corpo centrado. No rutilo, a ligação dos octaedros é feita pela partilha de uma aresta no plano (001) organizada também numa estrutura tetragonal. Na brookite há ligação entre as arestas e extremidades dos octaedros formando uma estrutura ortorrômbica. (Figura 17). Quando um material cristalino apresenta mais do que uma estrutura pode ocorrer uma transição de fase, pelo que a realização de um tratamento térmico sobre o TiO_2 , a elevadas temperaturas, poderá levar a uma alteração da sua microestrutura, mais concretamente, transformação da anatase para rutilo [41].

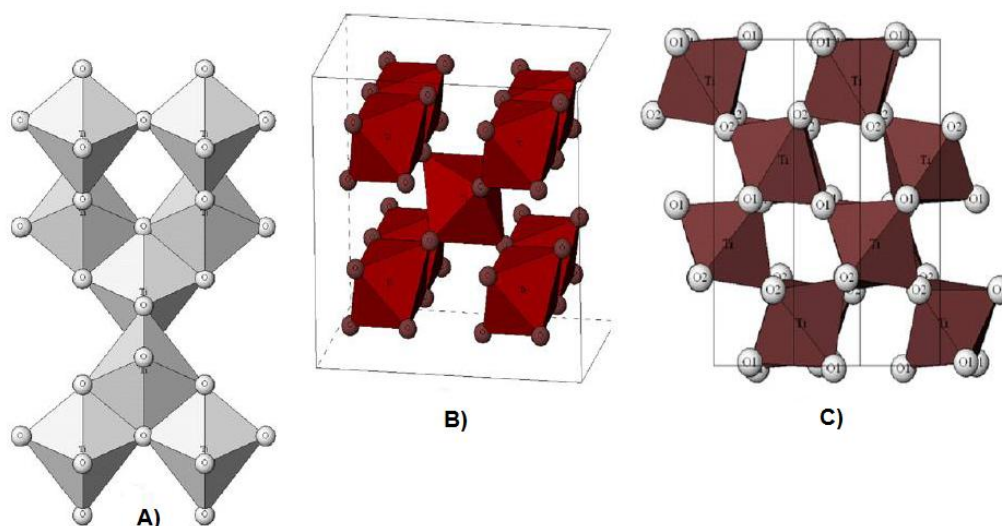


Figura 17- Estrutura cristalina das três estruturas do TiO_2 : A) Anatase B) Rutilo C) Brookite [41].

Tanto a anatase como o rutilo têm sido alvo de vários estudos para aplicações fotocatalíticas que concluíram que a anatase é a fase mais indicada para uma fotocatalise mais eficaz pois apresenta uma maior área superficial específica, alta densidade de sítios ativos, estabilidade química numa faixa de pH mais ampla, baixo custo, fotoestabilidade e inércia química [12]. Na tabela 3 estão identificadas algumas propriedades destas duas fases do TiO_2 .

Tabela 3- Propriedades da Anatase e Rutilo adaptadas de [41]

Propriedades	Anatase	Rutilo
Peso Molecular (g/mol)	79,88	79,88
Ponto de Fusão (°C)	1825	1825
Ponto de Ebulição (°C)	2500 – 3000	2500 – 3000
Absorção de Radiação (nm)	< 390	< 415
Dureza de Mohr's	5,5	6,5 – 7
Índice de Refração	2,55	2,75
Constante Dielétrica	31	114
Estrutura Cristalina	Tetragonal corpo centrado	Tetragonal simples
Constantes de Rede (Å)	a = 3,78 c = 9,52	a = 4,59 c = 2,96
Densidade (g/cm ³)	3,79	4,13
Comprimento ligações Ti – O (Å)	1,94 (4) / 1,92 (2)	1,95 (4) / 1,98 (2)

6.2 Hastelloy B3

A camada intermédia depositada entre o substrato de vidro e o filme de TiO₂ foi uma liga de níquel-molibdénio (NiMo). As ligas NiMo contêm entre 8 e 33 at.% de molibdénio e são ligas de alta-performance com propriedades bastante interessantes como uma elevada resistência à corrosão, grande estabilidade térmica e ductilidade. O seu diagrama de fases está identificado na figura 18:

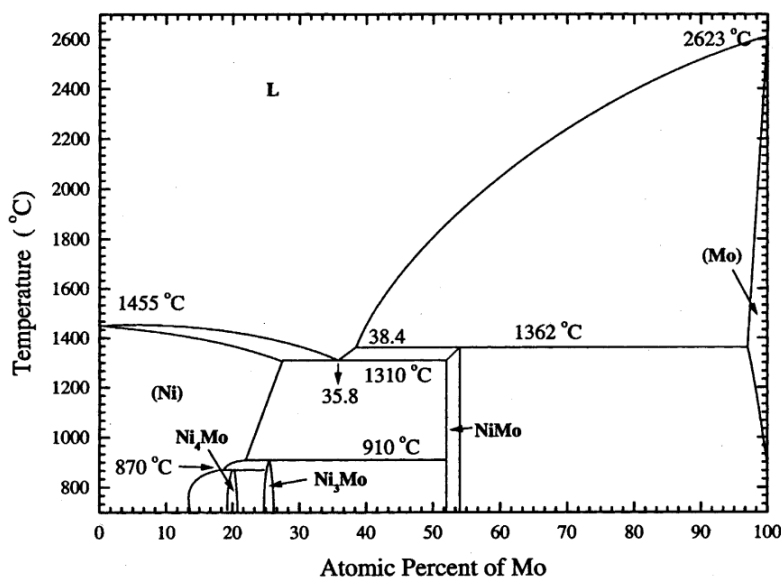


Figura 18- Diagrama de fases Níquel-Molibdénio [42].

Observando o lado Ni do diagrama de fases, entre 910 e 1310 °C de temperatura, formam-se 3 fases intermetálicas complexas que não interagem entre si durante a fase de ordenação. As 3 fases intermetálicas existentes são a fase β -Ni₄Mo, a fase γ -Ni₃Mo e a fase δ -NiMo. Abaixo dos 910 °C, os átomos de níquel e molibdênio organizam-se em 3 fases metastáveis, a NiMo, que possui uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial P2₁2₁2₁), a Ni₃Mo, de estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pmmn) e a Ni₄Mo de estrutura tetragonal (grupo espacial I₄/M). A estrutura cristalina destas 3 fases metastáveis está representada na figura 19. [43]

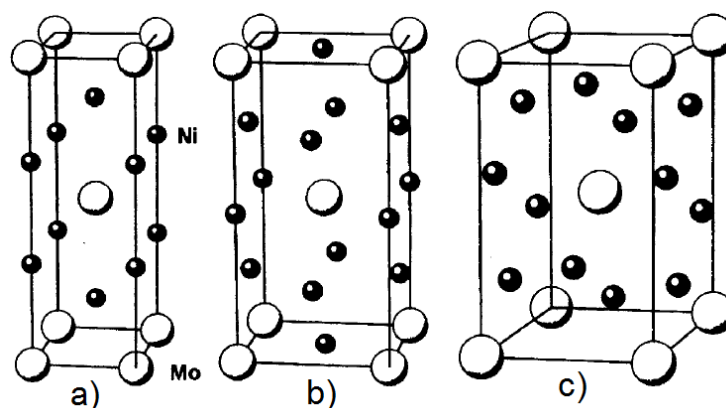


Figura 19- Redes cristalinas das fases a) NiMo b) Ni₃Mo c) Ni₄Mo [42].

Pretende-se que este crescimento complexo e desordenado promova o aumento da rugosidade do filme fino de TiO₂. Outras vantagens inerentes à utilização desta liga como suporte ao filme de TiO₂ é a sua resistência à corrosão, visto que o TiO₂ será utilizado em ambientes aquosos, e a sua ductilidade, que poderá diminuir as forças de contração ou expansão geradas durante o crescimento do filme de TiO₂.

A liga utilizada será a NiMo29Cr denominada Hastelloy B3 da Haynes Internacional cuja composição química está especificada na tabela 4.

Tabela 4- composição química do alvo de hastelloy, com percentagem em peso [44]

Ni	Mo	Cr	Fe	Co	W	Mn	Al	Ti	Si	C
65	28,5	1,5	3*	3*	3*	3*	0,5*	0,2*	0,1*	0,01*

Qualquer uma das fases metastáveis pode ser a fase preferencial de organização da estrutura da hastelloy B3. Estudando o rendimento de pulverização de átomos de níquel e molibdênio [45], verificámos que o níquel possui um rendimento de pulverização de 1,52 enquanto o rendimento de pulverização do molibdênio é mais baixo, na ordem dos 0,93. Uma

vez que o alvo de Hastelloy B3 possui 65% em peso de níquel, o rendimento de pulverização destes átomos será de $1,52 \times 0,65 = 1$. Quanto à concentração de molibdénio, situada nos 28,5% em peso, o rendimento de pulverização destes átomos será de $0,93 \times 0,285 = 0,25$. Isto significa que, por cada átomo de molibdénio depositado, serão depositados 4 átomos de níquel. Esta disparidade do número de átomos poderá levar o filme fino a organizar-se sob a fase de Ni₄Mo, garantindo uma melhor estequiometria que as outras possíveis fases metastáveis.

6.3. Dióxido de Titânio depositado sobre camada de hastelloy

Como foi dito anteriormente, o TiO₂ é o semiconductor mais utilizado na fotocatalise heterogénea pois possui um hiato energético inferior a semicondutores como o sulfureto de cádmio (CdS) e o óxido de ferro (Fe₂O₃). O ZnO apresenta um hiato energético semelhante (3,3V) mas é instável na gama UV [15]. No entanto, o próprio TiO₂ apresenta debilidades pois o seu hiato energético apenas permite que reaja com radiação UV, aproveitando uma pequena fração da luz solar. No caso dos filmes finos, apesar do TiO₂ depositado possuir uma boa eficiência fotocatalítica, a mesma ainda é inferior ao uso de partículas de TiO₂ em suspensão na solução que se pretende tratar, devido a fenómenos como a redução do número de locais ativos, acessibilidade mais dificultada e uma concentração mais baixa de catalisador [9].

Têm sido desenvolvidos vários estudos sobre o aumento da eficiência fotocatalítica do TiO₂, nomeadamente através da sua dopagem. Através da dopagem de metais como nióbio [46], crómio [47], manganês [47], cobalto [47], vanádio [48], ouro [49], prata [50] e platina [51] é possível diminuir o hiato energético e diminuir a recombinação dos eletrões fotoexcitados por iões de hidrogénio. A dopagem do TiO₂ com elementos não-metálicos também está muito avançada com a introdução de elementos como o azoto [52], enxofre [53], carbono [54] e boro [55]. Outra alternativa é a dopagem de dois ou mais elementos em simultâneo, como a dopagem com azoto e enxofre [56] e a dopagem com carbono, azoto, boro e fluor [57]. A dopagem com elementos não-metálicos possuem abordagens diferentes para aumentar a eficiência do TiO₂, com a utilização de azoto e fluor para fornecer eletrões à banda de valência e carbono para impedir a formação de pontes de hidrogénio. É necessário ter em atenção os limites de solubilidade no ato de dopagem do TiO₂ para não contaminar o material.

Controlar a rugosidade do TiO₂ é uma abordagem diferente das técnicas convencionais de aumento da eficiência fotocatalítica pois não exige nenhuma alteração à matriz do TiO₂.

Desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos de TiO_2 com rugosidade controlada

Depositando-o sobre uma camada de hastelloy, que possui um crescimento desordenado, pretende-se que essa camada promova o aumento da área específica de superfície (maior rugosidade) do filme de TiO_2 melhorando o seu desempenho fotocatalítico. No futuro, os resultados desta abordagem poderão ser conjugados com a dopagem do TiO_2 .

7. Produção de filmes finos

Em termos de síntese, existem basicamente duas estratégias gerais para se obter filmes finos de TiO_2 : através da utilização de um método químico ou de um método físico. Os métodos químicos podem ser subdivididos em duas partes principais: deposição química de vapor (do inglês Chemical Vapor Deposition, CVD) e o método sol-gel. Estes métodos, principalmente o sol-gel, são mais utilizados comercialmente, pois apresentam um custo mais baixo. No entanto, geram muitos desperdícios químicos [20][50]. No processo CVD, os compostos precursores são vaporizados reagindo em fase gasosa (normalmente a altas temperaturas) e depositando na forma de pó ou filme sobre um substrato.

Quanto aos processos de deposição física de vapor (do inglês, Physical Vapor Deposition, PVD), os mais utilizados são a técnica de pulverização catódica (sputtering) e a deposição pulsada por laser (PLD). No processo de pulverização os átomos são deslocados de um alvo através do impacto de iões gasosos. Estes átomos são transportados na forma de vapor através do vácuo, ou ambiente contendo um gás não reativo a baixa pressão, para um substrato onde se condensa. Apesar destes processos serem mais caros, estes permitem controlar de forma muito precisa a espessura do filme fino, correspondendo as características do revestimento com as especificações desejadas de forma consistente [58].

7.1. Pulverização Catódica por Magnetron

A pulverização catódica por magnetron foi a técnica utilizada para o desenvolvimento dos filmes finos. É das técnicas mais utilizadas na produção de filmes finos, pois apresenta inúmeras vantagens como a boa homogeneidade e uniformidade dos filmes, elevada taxa de deposição, baixo custo, morfologia uniforme, boa adesão e permite o controlo da espessura desde o Angstrom (\AA) até ao micrómetro (μm). Permite também depositar uma elevada variedade de materiais desde metais a materiais orgânicos [59].

A pulverização catódica realiza-se dentro de uma câmara de deposição sob vácuo onde é introduzido um gás inerte (árgon). Aplicando uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (parede da câmara) vai-se estabelecer entre eles uma descarga elétrica luminosa (plasma) onde os eletrões libertados vão ionizar o árgon (Ar^+). Estes iões são então acelerados e orientados no sentido do cátodo, recorrendo-se ao efeito do campo elétrico induzido. Ao chocarem com o cátodo, ejetam átomos do alvo em todas as direções com elevada energia cinética, depositando-se em todos os obstáculos que encontram, inclusive o substrato. Durante as colisões também são libertados eletrões, designados de eletrões

secundários, que são acelerados no sentido inverso e dirigir-se para o ânodo colidindo novamente com os átomos de argon, mantendo o plasma. A utilização de iões é mais eficaz no bombardeamento do alvo do que átomos pois são mais facilmente acelerados pelo cátodo. Algumas precauções são necessárias durante o processo pois iões altamente energéticos poderão ficar implantados no alvo levando à sua contaminação. Também pode ocorrer danos induzidos por radiação que é emitida durante o rearranjo estrutural do alvo [37][60].

A pulverização catódica apresenta algumas limitações, nomeadamente a baixa taxa de deposição, pois a pressão de trabalho é baixa (10^{-3} mbar), mas é necessário uma pressão de gás suficientemente alta para manter o plasma. O aumento de temperatura devido ao bombardeamento de outras superfícies que não o alvo também representa um problema. Estes problemas podem ser atenuados através da utilização de um magnetrão [37].

A utilização do magnetrão tem o objetivo de criar um campo magnético que vai obrigar os eletrões a descrever uma trajetória helicoidal em torno das linhas de campo magnético mais próxima do alvo. Embora o seu percurso seja restritivo, a probabilidade de colisões entre o eletrão e o átomo de argon é maior, o que leva a um plasma mais denso, com ionização mais facilmente conseguida, evitando que os eletrões neutralizem os iões incidentes, aumentando a taxa de deposição e diminuindo as tensões aplicadas ao alvo. Finalmente, esta restrição de movimento diminui o bombardeamento das paredes, diminuindo o aumento da temperatura na deposição. A desvantagem deste processo é a não utilização de toda a área da superfície do alvo, pois o plasma está concentrado numa zona específica levando à erosão mais rápida nessa zona, e não uniformemente por todo o alvo [37][60].

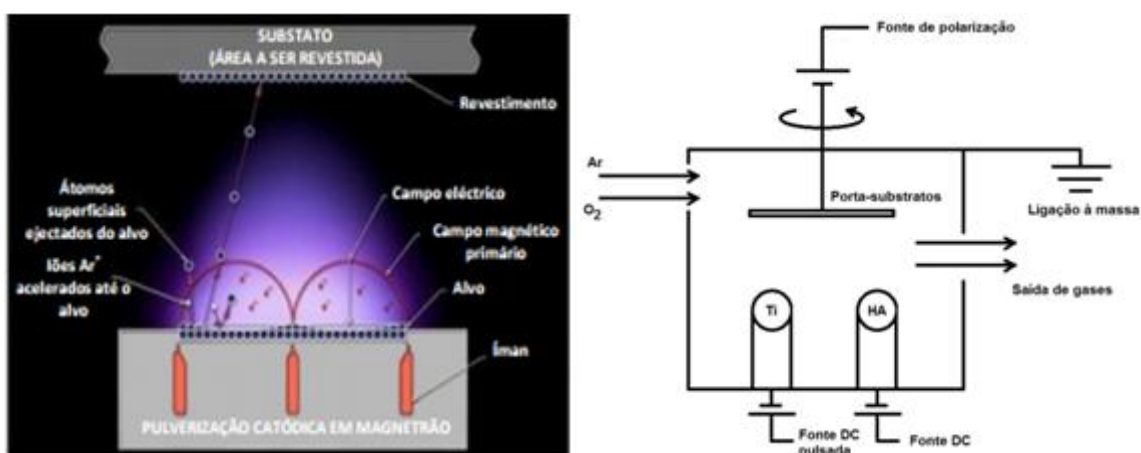


Figura 20- Esquematização da pulverização catódica por magnetrão [58].

Na figura 20 está representada uma esquematização de funcionamento da pulverização catódica por magnetron. É constituída por um porta-substrato, que pode ou não possuir movimento de rotação, ligado a uma fonte de polarização. Tem uma entrada de gases (Ar e O_2) e uma ligação ao sistema de vácuo. Contém dois magnetrons, um com um alvo de Titânio e outro com um alvo de hastelloy, ligados a uma fonte DC (1,5 kVA MF Pulsed DC Magnetron Power Supply MPS 15) ligada à massa. Por fim, temos o processo de formação do plasma, onde os átomos de Ar entram em contacto com os eletrões levando assim à sua ionização. Depois da formação do plasma é iniciada a pulverização, com ejeção de átomos dos alvos que posteriormente se depositam no substrato formando o filme fino. Todo o sistema está ligado à massa.

7.1.1. Fonte DC e fonte DC pulsada

Como já foi referido, através de uma fonte DC, aplica-se uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos). Eletrões libertados pelo cátodo vão ionizar o árgon formando o plasma. Os iões Ar^+ são acelerados em direção ao alvo colidindo com os seus átomos, levando à sua pulverização. Caso o alvo seja eletricamente condutor, a sua pulverização vai libertar eletrões e o plasma vai se autossustentando. No entanto, a utilização de gás reativo (oxigénio) pode levar ao envenenamento, pois a reação dos átomos do alvo com o oxigénio não se dá apenas na superfície do substrato, mas também nas paredes da câmara e na superfície do alvo, levando a uma acumulação de iões Ar^+ junto à superfície deste. À medida que o envenenamento vai progredindo na superfície do alvo, cada vez menos material condutor é pulverizado até que toda a superfície do alvo esteja coberta pelo composto óxido. Esta acumulação de cargas positivas impede que os iões Ar^+ cheguem ao alvo, cessando a pulverização e impedindo a sustentabilidade do plasma. Assim sendo, a utilização da fonte DC é limitada quando na presença de gases reativos e não deve ser utilizada nesses casos [61][62].

A alternativa passa pela utilização de uma fonte DC pulsada, onde a polarização negativa é intercalada com uma polarização nula. Esta polarização nula deixa de atrair os iões Ar^+ para o alvo, e os eletrões presentes vão descarregar as cargas positivas acumuladas na superfície do alvo, e assim, quando é aplicada a polarização negativa novamente, volta a ocorrer pulverização do alvo. Estes ciclos sucessivos irão garantir a pulverização contínua do alvo, diminuindo a probabilidade de envenenamento. A sustentação do plasma e a taxa de

deposição aumentam devido a uma melhor performance do alvo e ao consumo otimizado de oxigénio reativo [61][63].

Para a produção dos filmes de hastelloy sobre vidro, com vista à otimização dos parâmetros de deposição deste material, não se irá utilizar gás reativo, pelo que se irá utilizar uma fonte DC com polarização no cátodo de -400 V. A produção dos filmes de TiO_2 sobre uma camada de hastelloy será realizada através de uma fonte DC pulsada com polarização negativa de -400 V, frequência de pulso (frequência com que o ciclo se repete) de 140 kHz, o que equivale a 7 μs e ciclo de trabalho de 65% (o tempo da polarização negativa a dividir pelo tempo do ciclo total). Também o substrato (ânodo) estará sujeito a polarização bipolar pulsada (bias) de -60 V, com uma frequência de 100 kHz, o equivalente a 10 μs , e um ciclo de trabalho de 65%. Na figura 21 estão esquematizados os diferentes ciclos de polarização.

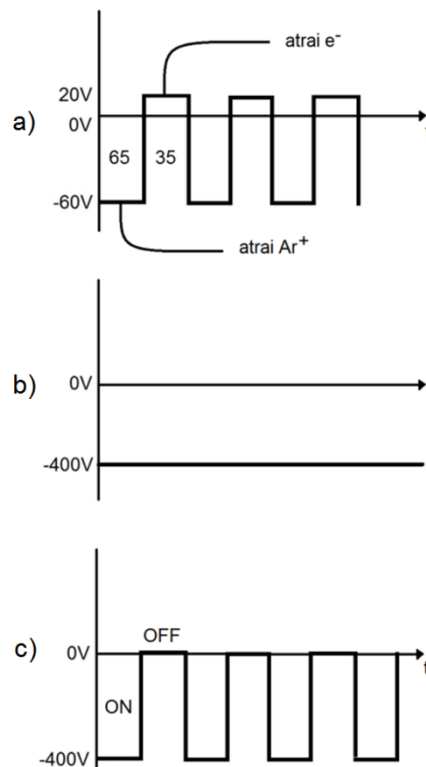


Figura 21- Esquematizações das variações de: a) polarização bipolar (bias); b) fonte DC contínua e c) fonte DC pulsada.

8. Atividade Experimental

8.1. Equipamento Utilizado

O sistema de deposição a utilizar encontra-se no Laboratório de Revestimentos Funcionais II no Departamento de Física da Universidade do Minho em Azurém.

Possui uma câmara de alto vácuo (figura 22) onde existe um porta-substratos que estará ligado a uma fonte de polarização e dois magnetrões com os alvos de Titânio (Ti) e de Hastelloy (HA), ligados a uma fonte DC pulsada. A câmara possui ainda uma entrada de gases para o gás inerte (Árgon) e gás reativo (Oxigénio).



Figura 22- Interior da câmara de alto vácuo.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba primária rotatória de palheta dupla e por uma bomba turbomolecular para o vácuo secundário. Possui ainda um medidor de pressão Pirani/Penning e um controlador dos gases inseridos no sistema durante a deposição. Os alvos a utilizar serão dois, um de titânio e outro de Hastelloy B3, ambos com 10 cm de diâmetro, adquiridos através da FHR, Alemanha.



Figura 23- Equipamento utilizado na produção de filmes finos.

8.2. Procedimento experimental da deposição

A deposição dos filmes finos foi realizada em substratos de vidro da marca Normax de dimensões de 76 mm por 26 mm, com 1 mm de espessura. Através de uma ferramenta de corte com ponta de diamante, cortou-se os substratos em duas metades, pelo que o substrato utilizado apresenta 38 mm por 26 mm, com 1 mm de espessura. Apenas os filmes finos de hastelloy foram depositados sobre vidro.

Foi necessário realizar algumas operações de limpeza antes de se proceder à deposição. Os substratos de vidro foram limpos numa solução de álcool etílico e colocados num banho de ultrassons durante 10 minutos. Depois de limpos, é colocado um substrato em cada um dos 3 porta-substratos (Figura 24), seguros através de uma fita adesiva Kapton, resistente a altas temperaturas, que serão introduzidos posteriormente na câmara de deposição.

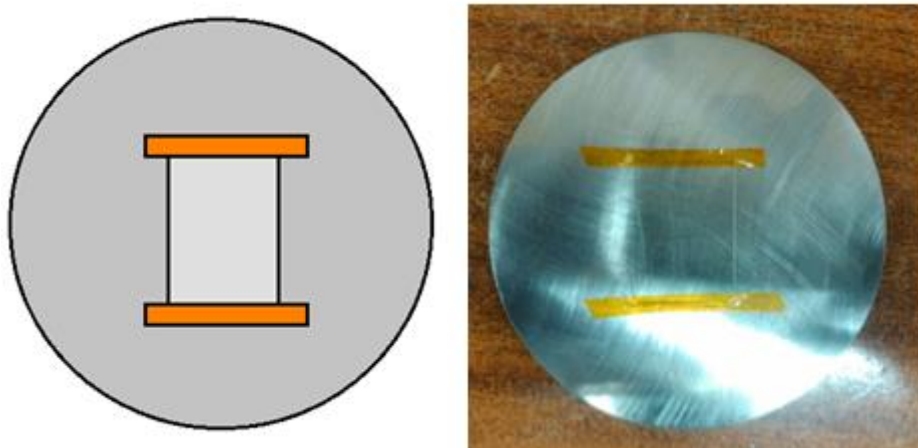


Figura 24- Esquematização do suporte do substrato de vidro ao porta-substratos.

Depois de introduzidos os porta-substratos, procede-se ao fecho da câmara e através das bombas de vácuo é atingida uma pressão de base de 10^{-6} mbar. Em seguida, procede-se à pulverização de limpeza, denominada “etching”, com o objetivo de eliminar óxidos e outras impurezas que se possam ter acumulado durante o manuseamento dos substratos, e criar pequenos defeitos na superfície do substrato para a obtenção de locais preferenciais de nucleação do revestimento. Esta pulverização de limpeza demorou 5 minutos, a uma pressão de $2,3 \times 10^{-2}$ mbar e um fluxo de argon de 60 sccm.

Foram depositados vários filmes de hastelloy com a variação de vários parâmetros com o objetivo de otimização dos mesmos para o maior valor de rugosidade possível. Depois de descoberta a otimização destes parâmetros, procedeu-se à deposição de filmes finos de TiO_2 (sobre uma camada de Hastelloy com os parâmetros otimizados) com variação das quantidades de gás reativo e de trabalho para estudar a sua influência na rugosidade dos filmes. Depois de selecionados os filmes com maior rugosidade, procedeu-se à deposição de filmes de TiO_2 depositados em vidro, com o objetivo de estudar a influência da hastelloy na rugosidade da superfície do filme e, por consequência, no processo fotocatalítico. Todas as deposições foram realizadas sem aquecimento adicional.

8.3. Otimização dos parâmetros de Hastelloy

8.3.1. Pressão de Árgon

Numa fase inicial, foram realizadas várias deposições de Hastelloy com o objetivo de avaliar a influência de diferentes parâmetros no valor de rugosidade.

O primeiro parâmetro variado foi a pressão de árgon existente na câmara. O aumento da quantidade de árgon inserido na câmara de deposição leva a um aumento da sua pressão de base. É importante referir que, regra geral, a quantidade de árgon utilizado é medido em sccm, e não em pressão de base. No entanto, uma quantidade de gás muito elevada pode danificar de forma irreversível a bomba de vácuo secundária. Fechando ligeiramente a válvula da bomba, aumentámos a quantidade de árgon presente na câmara sem aumentar a quantidade de árgon injetada. Devido a este procedimento, neste estudo em particular, a quantidade de gás será medida pela pressão base e não pela quantidade em sccm.

Foi estabelecido um tempo de deposição de 20 minutos, sem aquecimento, corrente aplicada no alvo de 0,5 A e bias aplicado de -60 V. Os valores de pressão estão indicados na tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros de deposição de filmes finos de hastelloy com variação de árgon

Amostras	Tempo dep (min)	Corrente Alvo (A)	Bias (V)	Pressão Ar (10 ⁻³ mbar)
HA 01	20	0,5	-60	4,5
HA 02	20	0,5	-60	4
HA 03	20	0,5	-60	2
HA 04	20	0,5	-60	3
HA 05	20	0,5	-60	6
HA 06	20	0,5	-60	8
HA 09	20	0,5	-60	25
HA 15	20	0,5	-60	10
HA 18	20	0,5	-60	15

Depois de produzidos os filmes, foram realizadas 5 medidas de perfilometria em cada um para determinar os valores de Ra e Rq, e 6 medidas de espessura. É importante referir que nem sempre é possível retirar 6 medições de espessura, pois o vidro apresenta ainda vestígios de cola da fita adesiva Kapton. Calculou-se a média das medições com os respetivos resultados apresentados nas tabelas seguintes:

Tabela 6- Valores de rugosidade e espessura dos filmes de hastelloy com variação da pressão de árgon

Amostras	Ra médio (nm)	Rq médio (nm)	Espessura (nm)
HA 01	2,1±0,3	2,8±0,3	1334±91
HA02	2,3±0,4	3,2±0,3	1159±116
HA 03	1,6±0,3	2,1±0,5	1911±88
HA 04	1,3±0,2	1,7±0,4	1668±153
HA 05	1,5±0,2	1,7±0,3	1209±9
HA 06	1,6±0,4	2,2±0,9	1255±26
HA 09	1,6±0,5	3,4±0,8	1291±73
HA 15	1,8±0,2	2,4±0,7	1188±64
HA 18	1,5±0,1	2,3±0,2	1211±16

Para que se possa obter uma melhor visualização, organizou-se os resultados de rugosidade (figura 25) num gráfico de colunas por ordem crescente de pressão de árgon utilizada na deposição dos filmes:

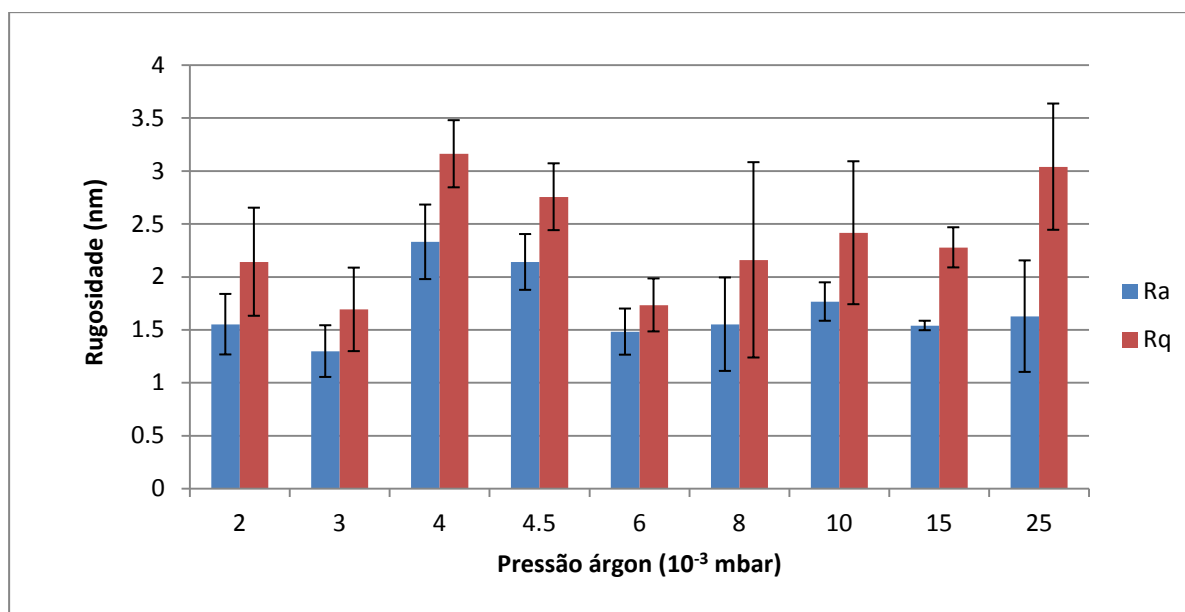


Figura 25- Gráfico de colunas para valores de rugosidade dos filmes de hastelloy depositados com variação da pressão de árgon

Observando os valores, verificámos que a pressão de árgon de 4×10^{-3} mbar presente na câmara oferece os resultados de rugosidade mais elevados. À medida que se aumenta os valores de pressão de árgon, o valor de Ra parece estabilizar para valores de 1,5 nm de rugosidade a partir de 6×10^{-3} mbar, ao contrário dos valores de Rq, que tendem a aumentar. Para $2,5 \times 10^{-2}$ mbar, o valor máximo de erro do Rq chega a ultrapassar o valor de Rq para

pressão de 4×10^{-3} mbar, no entanto pressões assim tão elevadas diminuem o livre percurso médio dos átomos de gás, o que origina filmes menos densos, de qualidade mais baixa e com uma menor taxa de deposição.

Relativamente aos valores de espessura, organizou-se os resultados num gráfico de colunas (figura 26) por ordem crescente de pressão de árgon utilizada na deposição dos filmes:

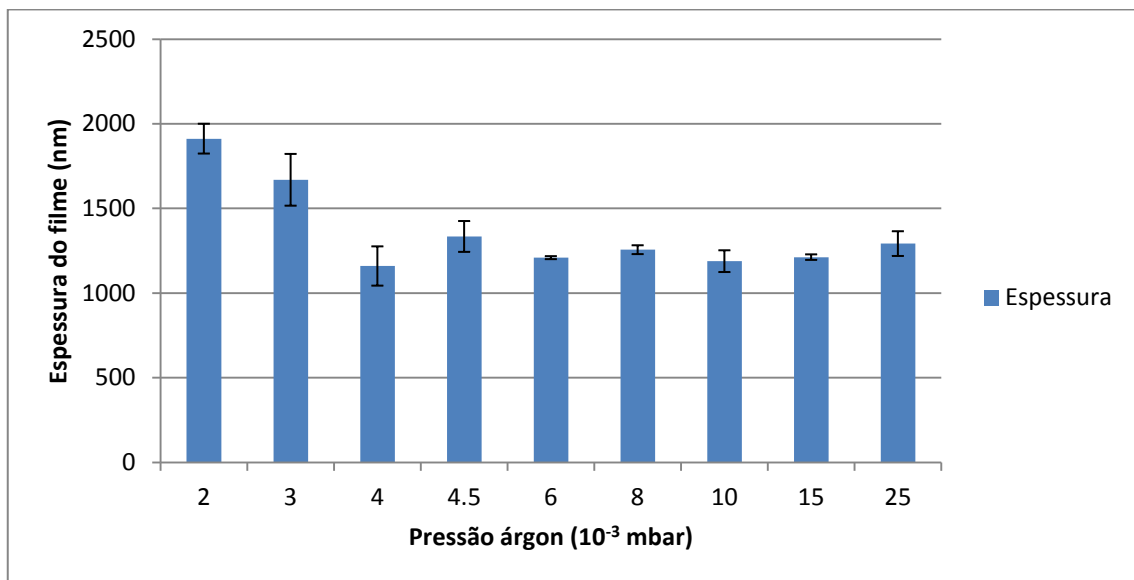


Figura 26- Gráfico de colunas dos valores de espessura para filmes de hastelloy depositados com variação da pressão de árgon.

Observando os valores de espessura, conclui-se que quanto menor a pressão de árgon, maior o livre percurso médio das partículas e maior a taxa de deposição, valor esse que estabiliza a partir de $4,5 \times 10^{-3}$ mbar. Uma vez que a partir de 6×10^{-3} mbar de pressão, os valores de rugosidade diminuem, é necessário estabelecer um compromisso entre a maior taxa de deposição possível para o maior valor de rugosidade.

É possível constatar ainda que, com o aumento dos valores de pressão de árgon, ocorre uma diminuição do erro da medição de espessura, o que indicia uma melhor uniformidade dos filmes.

A pressão que obteve a melhor taxa de deposição foi a de 2×10^{-3} mbar, no entanto, não seria aconselhável o estudo da pressão de árgon para valores mais baixos pois poderia por em causa a autossustentabilidade do plasma e consequente diminuição da taxa de deposição.

Posto isto, a pressão de deposição escolhida, que garante o maior valor de rugosidade com a maior taxa de deposição é a pressão de 4×10^{-3} mbar. Assim sendo, a quantidade de árgon a inserir na câmara de deposição durante a produção do filme de hastelloy que vai suportar os filmes de TiO_2 , será de 60 sccm.

8.3.2. Valor de polarização

Depois do estudo da quantidade de árgon a inserir, avaliou-se a influência da polarização do porta-substratos (bias) nos valores de rugosidade e espessura.

Foi estabelecido um tempo de deposição de 20 minutos, sem aquecimento, corrente aplicada no alvo de 0,5 A e uma pressão de árgon de 4×10^{-3} mbar. Os valores de variação da polarização estão estabelecidos na tabela seguinte:

Tabela 7- Parâmetros de deposição de filmes de hastelloy com variação de polarização

Amostras	Tempo dep (min)	Corrente Alvo (A)	Bias (V)	Pressão Ar (10 ⁻³ mbar)
HA 02	20	0,5	-60	4
HA 12	20	0,5	-80	4
HA 13	20	0,5	-100	4
HA 14	20	0,5	-120	4
HA 16	20	0,5	Ligado à terra	4
HA 17	20	0,5	-150	4
HA 30	20	0,5	-40	4

Mais uma vez, foram realizadas 5 medidas de perfilometria em cada filme para determinar os valores de Ra e Rq, e 6 medidas de espessura. Os valores de rugosidade e espessura obtidos pelos ensaios de perfilometria estão identificados na tabela 8.

Tabela 8- Valores de rugosidade e espessura para filmes de hastelloy com variação de polarização

Amostras	Ra médio (nm)	Rq médio (nm)	Espessura (nm)
HA 02	2,1±0,3	2,8±0,3	1334±91
HA 12	1,1±0,3	1,5±0,4	1356±38
HA 13	1,1±0,2	1,5±0,3	1391±143
HA 14	1,0±0,3	1,2±0,4	1036±103
HA 16	1,5±0,2	1,9±0,3	1171±210
HA 17	1,0±0,1	1,3±0,2	1095±203
HA 30	1,5±0,3	2,1±0,2	1343±71

Mais uma vez, os resultados foram organizados em gráficos de colunas, com valores de polarização em crescendo, desde a ligação à terra até -150 V (figura 27).

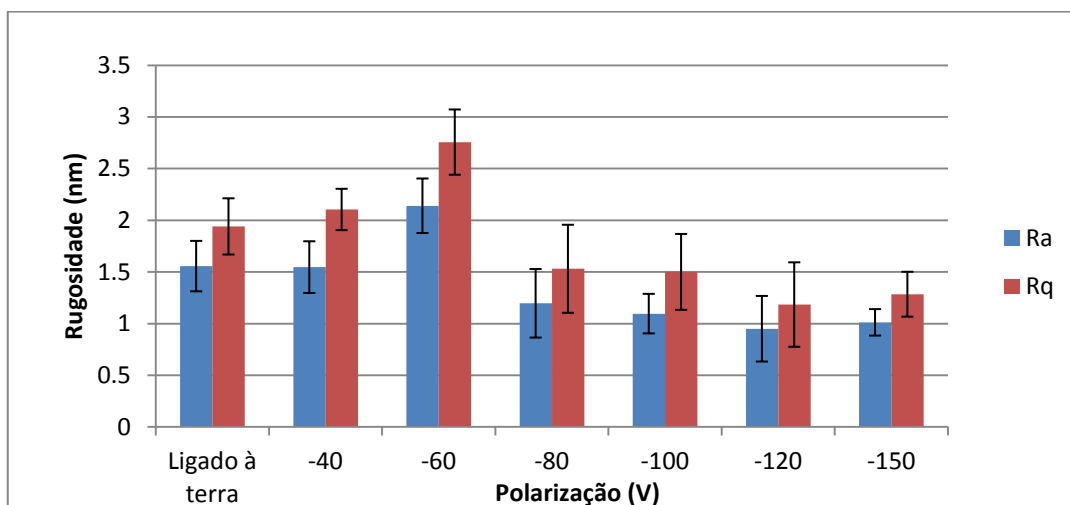


Figura 27- Valores de rugosidade para filmes de hastelloy com variação de polarização

Visualizando o gráfico, verifica-se um aumento crescente da rugosidade para valores de polarização que vão desde a ligação à terra até -60 V. Atingindo esse valor, o valor de rugosidade diminui com o aumento da polarização até -80 V, acabando por estabilizar independentemente do aumento da polarização. Quanto maior o valor de polarização, mais energia é fornecida às partículas. Se a energia for muito elevada, as partículas pulverizadas do alvo não se vão depositar no substrato mas sim pulverizar as partículas já depositadas. Esta repulverização diminui os valores de rugosidade, pois as partículas do filme mais destacadas serão as primeiras a ser pulverizadas por este fenómeno, uniformizando a superfície.

Relativamente aos valores de espessura, os mesmos estão organizados num gráfico de barras (figura 28).

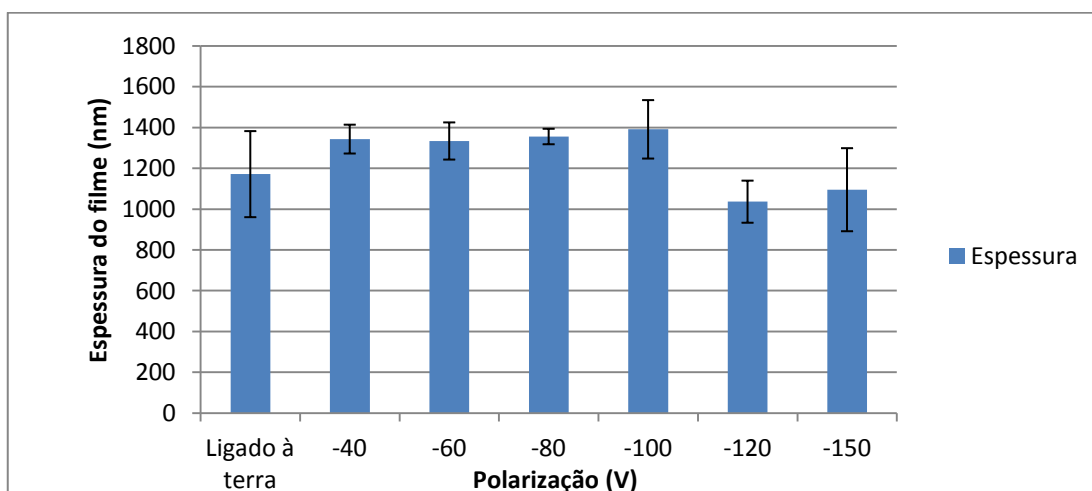


Figura 28- Valores de espessura para filmes de hastelloy com variação de polarização

Observando o gráfico da espessura, verifica-se que a mesma aumenta progressivamente até -100 V, valor máximo, diminuindo depois para valores mais elevados. Esta diminuição de espessura é uma consequência da repulverização dos filmes, que diminui a sua taxa de deposição.

Os valores de taxa de deposição entre -40 e -80 V de polarização, são muito semelhantes. Uma vez que a taxa de deposição pode ser afetada pela presença de outros fenómenos físicos como o aumento de temperatura da câmara devido à libertação de energia cinética por parte das partículas, o valor da taxa de deposição não será considerado e a escolha do melhor valor de polarização será feita de acordo com os valores de rugosidade obtidos.

É de salientar a presença de um erro significativo em ambas as extremidades deste intervalo de valores. Tanto a deposição com ligação à terra como a voltagem de -150V apresentaram um erro superior a 200 nm, cerca de 20% do valor, fruto do filme pouco homogêneo formado nestas condições extremas.

Sendo assim, o valor de polarização a utilizar será de -60 V em virtude da obtenção do valor mais elevado de rugosidade.

8.3.3. Temperatura

O estudo da variação do processo de temperatura é relativamente mais complicado devido a algumas limitações técnicas. Em primeiro lugar, não é possível saber com exatidão a temperatura no interior da câmara pois não lhe foi introduzido um termopar. O aquecedor utilizado não possui controlo de temperatura, apenas permite o controlo da voltagem e corrente aplicada sobre ele. Por último, durante a deposição, a temperatura da câmara tende a aumentar gradualmente.

Apesar de existirem 3 porta-substratos no interior da câmara não é possível alterar a temperatura entre as suas deposições, sendo necessário recomeçar todo o procedimento para a deposição de cada vez que se altera a temperatura no aquecedor. De forma a não desperdiçar recursos, aproveita-se os 3 porta-substratos para variar a polarização.

Assim sendo, volta-se a estabelecer um tempo de deposição de 20 minutos, com corrente aplicada no alvo de 0,5 A e uma pressão de árgon de 4×10^{-3} mbar. A variação da potência de aquecimento e da polarização estão especificados na tabela 9:

Tabela 9- Parâmetros de deposição de filmes de hastelloy com variação da temperatura e polarização

Amostras	Tempo dep (min)	Potência de Aquecimento (W)	Bias (V)	Pressão Ar (10 ⁻³ mbar)
HA 19	20	264	-50	4
HA 20	20	264	-100	4
HA 21	20	264	-150	4
HA 22	20	112	-50	4
HA 23	20	112	-100	4
HA 24	20	112	-150	4
HA 25	20	60	-50	4
HA 26	20	60	-100	4
HA 27	20	60	-150	4

Depois de realizadas 5 medidas do perfil da superfície e 6 medidas de espessura, obteve-se os seguintes resultados:

Tabela 10- Valores de rugosidade e espessura para filmes de hastelloy com variação de potência e polarização

Amostras	Ra médio (nm)	Rq médio (nm)	Espessura (nm)
HA 19	1,3±0,3	1,8±0,3	1534±137
HA 20	1,4±0,4	1,8±0,6	1173±57
HA 21	1,6±0,3	2,1±0,4	1309±105
HA 22	1,1±0,4	1,4±0,4	1446±173
HA 23	0,9±0,1	1,2±0,3	1154±60
HA 24	1,4±0,2	1,8±0,4	1277±103
HA 25	1,0±0,2	1,4±0,4	1446±252
HA 26	1,0±0,2	1,3±0,1	1287±27
HA 27	1,0±0,3	1,2±0,3	1258±25

Uma vez que o estudo da temperatura foi realizado através da utilização de duas variáveis (polarização e temperatura) é necessário dividir os gráficos dos valores de Ra e Rq.

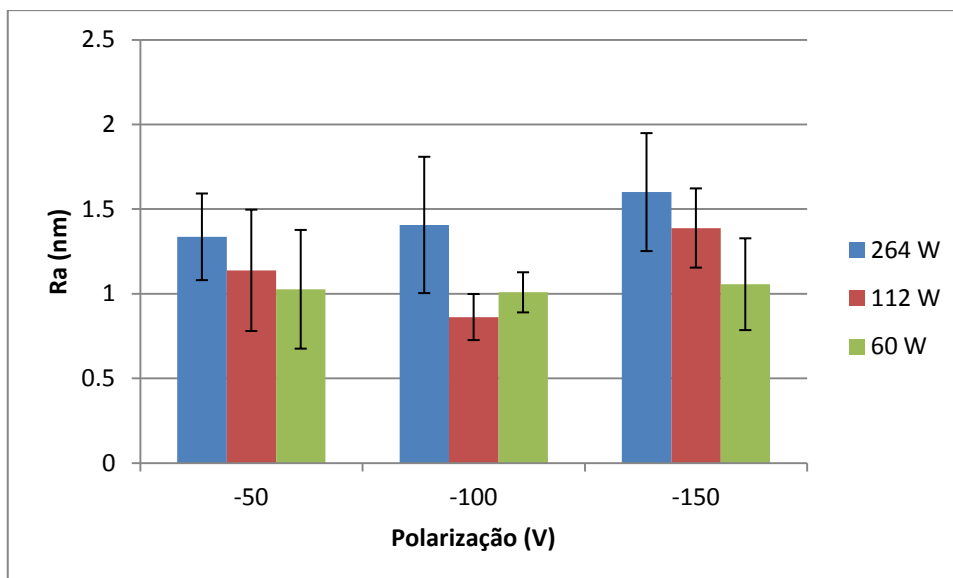


Figura 29- Valores do parâmetro Ra dos filmes de hastelloy em função da polarização e da potência de aquecimento

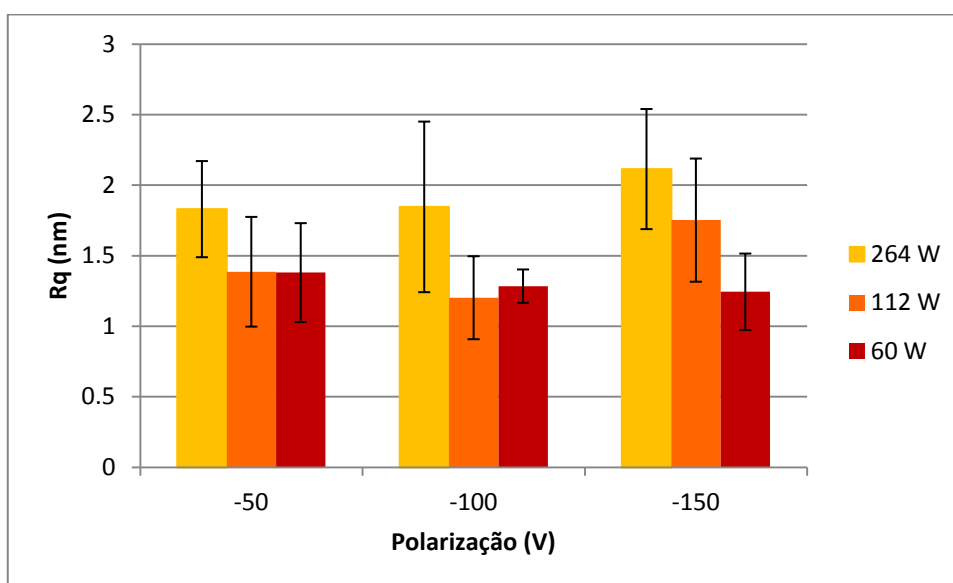


Figura 30- Valores do parâmetro Rq dos filmes de hastelloy em função da polarização e da potência de aquecimento

Estudando os valores de rugosidade do ponto de vista da temperatura é perceptível o aumento proporcional da rugosidade com a temperatura, tanto para valores de Ra como para valores de Rq. No entanto, o aumento da rugosidade é muito reduzido e apenas um filme apresentou um valor de Ra acima dos 1,5 nm, valor ainda distante dos valores de rugosidade obtidos no estudo no estudo dos outros parâmetros de deposição (valores acima de 2 nm).

Relativamente aos valores de espessura (figura 31) também estes resultados foram inconclusivos pois os valores de espessura são muito próximos. Verifica-se ainda que o aumento de temperatura não influencia a uniformidade dos filmes visto que os valores de erro são próximos para os mesmos valores de polarização.

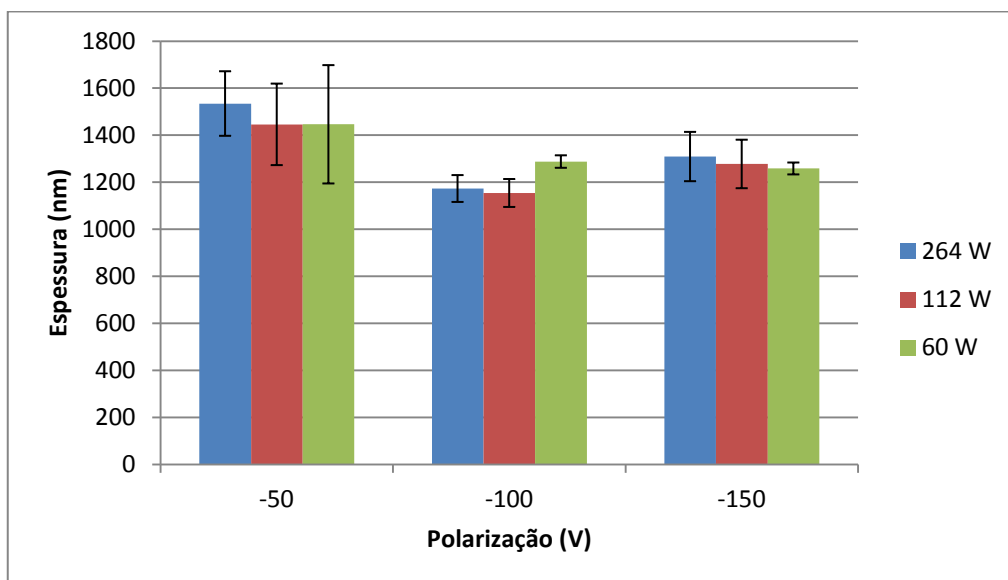


Figura 31- Valores de espessura para filmes de Hastelloy com variação de temperatura e polarização

Os factos inumerados associados à subida de temperatura inerente ao processo de deposição (difícil de controlar) levam à tomada de decisão de não-consideração do aumento de temperatura como parâmetro relevante, pelo que as deposições de hastelloy que servirão de substrato aos filmes finos de TiO₂ serão realizadas sem aquecimento.

Concluindo o estudo da otimização de parâmetros para o máximo de rugosidade, os parâmetros de deposição de hastelloy que servirão de substrato aos filmes de TiO₂ estão representados na tabela 11:

Tabela 11- Parâmetros otimizados de deposição da hastelloy

Hastelloy	Tempo de dep (min)	árgon (sccm)	Bias (V)	Corrente Alvo (A)	Temperatura (°C)
Valores	20	60	-60	0,5	Sem aquecimento

8.4. Deposição de filmes finos de TiO₂ sobre uma camada de Hastelloy

Depois de concluído o estudo da otimização de parâmetros da hastelloy depositado sobre vidro, procedeu-se à deposição de filmes finos de TiO₂ depositados sobre uma camada de hastelloy. O procedimento de preparação de substratos foi em tudo semelhante ao utilizado para a deposição dos filmes de hastelloy, sendo a deposição realizada em substratos de vidro previamente limpos numa solução de álcool etílico, num banho de ultrassons, e depois colocados nos porta-substratos através de fita adesiva Kapton. Depois de atingida uma pressão de trabalho de 10⁻⁶ mbar, procedeu-se a uma limpeza por plasma (etching) durante 5 minutos.

Em primeiro lugar, foi depositada a Hastelloy nos 3 substratos com os parâmetros de deposição já estipulados na seção anterior, procedendo-se depois à deposição dos filmes de TiO₂.

É importante referir que o objetivo é a produção de filmes finos de TiO₂ com rugosidade controlada que possuam uma boa eficiência fotocatalítica. A produção de filmes de TiO₂ rugosos de nada serve se estes filmes não apresentarem boas propriedades fotocatalíticas, e o estudo de otimização de parâmetros de deposição de TiO₂ para o máximo de eficiência fotocatalítica não é o cerne deste trabalho. Assim sendo, utilizar-se-ão parâmetros de deposição já estudados e comprovados na produção de filmes finos de TiO₂ com boas propriedades fotocatalíticas. O uso de temperatura não é aconselhado pois a liga hastelloy possui um coeficiente de expansão térmica elevado, característica da sua natureza metálica, que pode levar à formação de defeitos no filme de TiO₂. Posto isto, para efeitos de estudo, apenas se irá variar a concentração de gás inerte (árgon) e gás reativo (oxigénio) na deposição sobre hastelloy de filmes finos de TiO₂.

8.5. Estudo da rugosidade de filmes de TiO₂ depositados sobre Hastelloy

Começou-se pela deposição de Hastelloy durante 20 minutos em cada um dos substratos de vidro com os parâmetros de deposição otimizados. Relativamente aos filmes de TiO₂ definiu-se um valor de polarização de -60 V e uma corrente de 0,5 A. No primeiro grupo de filmes foi definido um valor de 60 sccm de árgon e variou-se a quantidade de oxigénio reativo de 7 a 12,5 sccm. No segundo grupo, foi definido um valor de 8 sccm de oxigénio e variou-se a quantidade de árgon de 50 a 130 sccm. Os valores da quantidade de gás assim como a pressão existente na câmara para ambas as camadas estão especificados na tabela 12:

Tabela 12- Parâmetros de deposição de filmes de TiO₂ depositados sobre hastelloy com variação de oxigênio e argon

Amostras	Árgon (sccm)	Oxigênio (sccm)	Proporção Ar/O ₂ (sccm)	Pressão HA (10 ⁻³ mbar)	Pressão TiO ₂ (10 ⁻³ mbar)
Ti HA 01	60	7	8,6	4,2	3,8
Ti HA 02	60	8	7,5	4,2	3,8
Ti HA 03	60	9	6,7	4,3	3,9
Ti HA 04	60	9	6,7	4,2	3,6
Ti HA 05	60	10	6	4,2	3,7
Ti HA 06	60	11	5,5	4,2	3,7
Ti HA 07	60	12,5	4,8	4,2	3,9
Ti HA 08	50	8	6,3	4,2	3,6
Ti HA 09	70	8	8,8	4,2	4,0
Ti HA 10	80	8	10	4,2	4,1
Ti HA 11	90	8	11,3	4,2	4,2
Ti HA 12	100	8	12,5	4,2	4,3
Ti HA 13	110	8	13,75	4,2	4,4
Ti HA 14	120	8	15	4,2	4,6
Ti HA 15	130	8	16,3	4,2	4,7

Tal como foi efetuado durante o estudo da hastelloy, foram realizadas 5 medidas de perfil da superfície dos filmes e 6 medidas de rugosidade. Separou-se os resultados do estudo da rugosidade pelas variações de gás reativo (tabela 13) e gás de trabalho (tabela 14) respetivamente:

Tabela 13- Valores de rugosidade e espessura para filmes de TiO₂ depositados sobre hastelloy com variação de oxigênio

Amostras	Ra médio (nm)	Rq médio (nm)	Espessura (nm)
Ti HA 01	2,6±0,8	3,3±0,7	1813±88
Ti HA 02	2,2±0,6	2,7±0,7	1247±7
Ti HA 03	1,7±0,4	2,1±0,5	1402±31
Ti HA 04	1,8±0,3	2,1±0,4	1689±14
Ti HA 05	1,8±0,3	2,3±0,3	1237±72
Ti HA 06	1,8±0,2	2,3±0,4	1359±23
Ti HA 07	1,6±0,2	2,0±0,2	1699±28

É importante referir que a amostra Ti HA 03 e Ti HA 04 possuem os mesmos parâmetros de deposição. Esta situação deve-se ao facto da amostra Ti HA 03 apresentar uma cor púrpura, diferente dos restantes filmes, pelo que se optou por repetir a deposição.

Organizando os valores da tabela num gráfico de colunas, obteve-se:

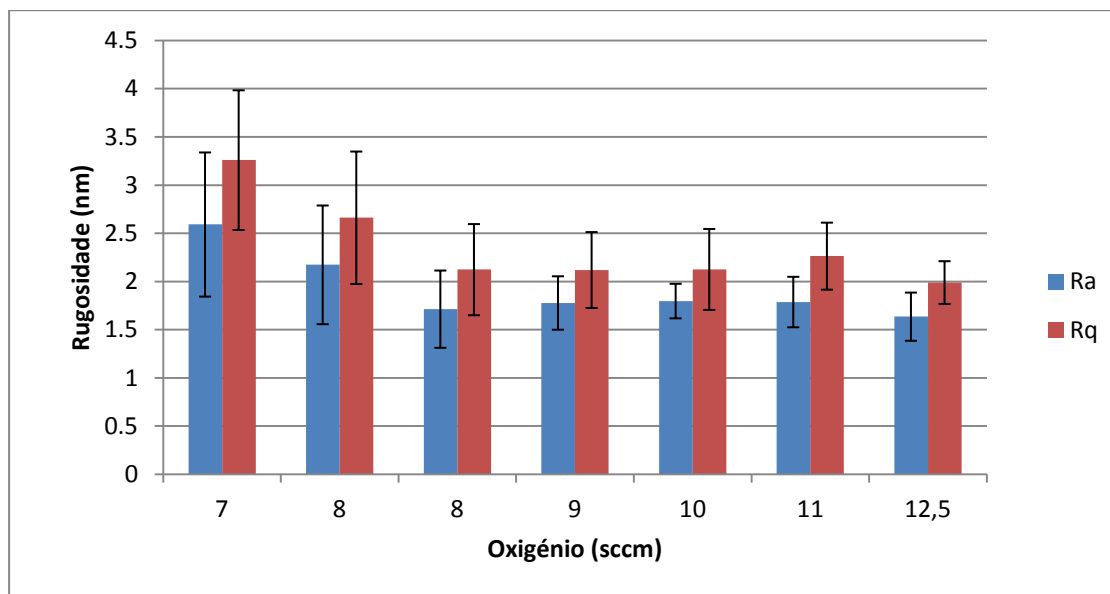


Figura 32- Valores de rugosidade para filmes de TiO_2 depositados sobre hastelloy com variações de oxigénio

Verifica-se que os valores de 7 e 8 sccm de fluxo de oxigénio reativo apresentam os melhores valores de rugosidade, ocorrendo uma estabilização desses valores a partir de 9 sccm. No entanto, o erro inerente ao cálculo destes parâmetros é muito elevado o que indicia filmes pouco uniformes. Este facto é confirmado pelos valores de rugosidade diferentes das amostras Ti HA 03 e Ti HA 04 apesar de terem sido depositadas com os mesmos parâmetros. Uma vez que o filme de 7 sccm de oxigénio é o que apresenta maior rugosidade não é possível saber se uma redução do oxigénio introduzido aumentaria mais o valor da rugosidade. No entanto, baixar os valores de oxigénio poderia levar à produção de filmes finos pouco estequiométricos.

Quanto à variação da quantidade de árgon introduzido no sistema, os resultados de rugosidade estão representados na tabela 14:

Tabela 14- Valores de rugosidade e espessura para filmes de TiO₂ depositados sobre hastelloy com variação de árgon

Amostras	Ra médio (nm)	Rq médio (nm)	Espessura (nm)
Ti HA 08	1,5±0,3	2,0±0,3	1159±33
Ti HA 09	1,4±0,2	1,8±0,4	1427±133
Ti HA 10	1,3±0,4	1,6±0,4	1663±23
Ti HA 11	1,9±0,4	2,2±0,4	1188±50
Ti HA 12	1,9±0,3	2,4±0,4	1325±29
Ti HA 13	1,4±0,2	2,1±0,2	1460±44
Ti HA 14	1,9±0,3	2,3±0,4	1132±74
Ti HA 15	1,4±0,1	1,7±0,1	1392±10

Mais uma vez, organizando estes valores num gráfico de colunas:

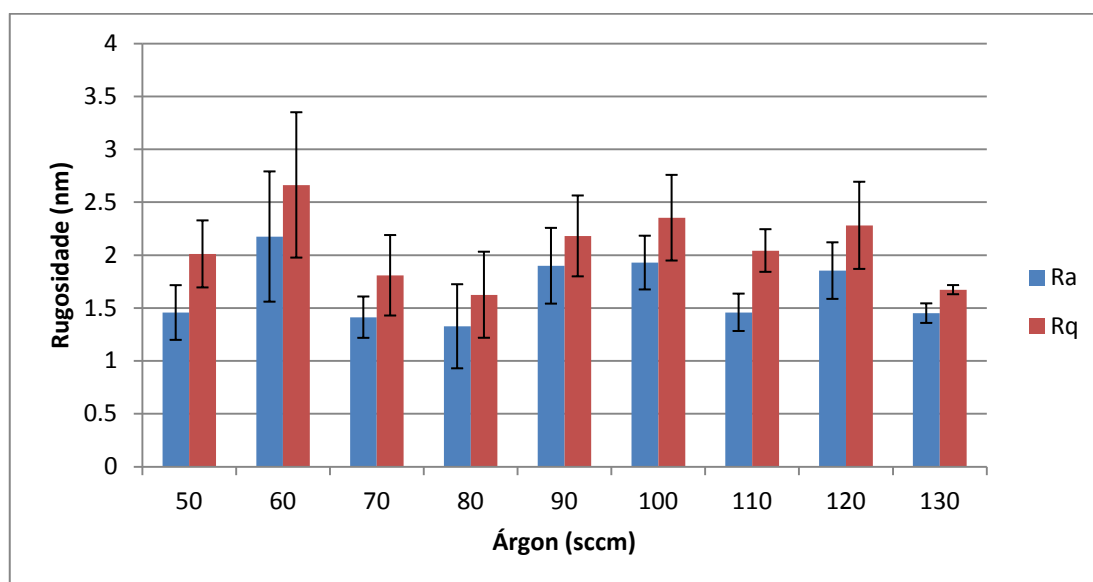


Figura 33- Variação dos valores de rugosidade para filmes TiO₂ depositados sobre hastelloy com variação de árgon

Ao contrário do verificado na variação de oxigénio, a influência da quantidade de árgon introduzido no sistema não verifica qualquer padrão de comportamento do valor de rugosidade. Dos filmes produzidos apenas os filmes com 60, 90, 100 e 120 sccm de árgon apresentam um valor de rugosidade mais elevado, já os restantes apresentam valores abaixo dos 1,5 nm. Verifica-se ainda um erro muito significativo dos valores de Ra e Rq, nalguns casos acima de 1 nanómetro, onde apenas o filme com 130 sccm de árgon apresenta um erro reduzido.

Relativamente aos valores de espessura, estes estão indicados na figura 34. De forma a se poder comparar os valores de espessura dos dois grupos de amostras, estes foram agrupados no mesmo gráfico de colunas. Assim, os filmes de TiO₂ depositados sobre hastelloy com variação de oxigénio reativo estão identificados pelos números 1 a 7, enquanto os filmes de TiO₂ depositados sobre hastelloy com variação de árgon estão identificados pelos números de 8 a 15.

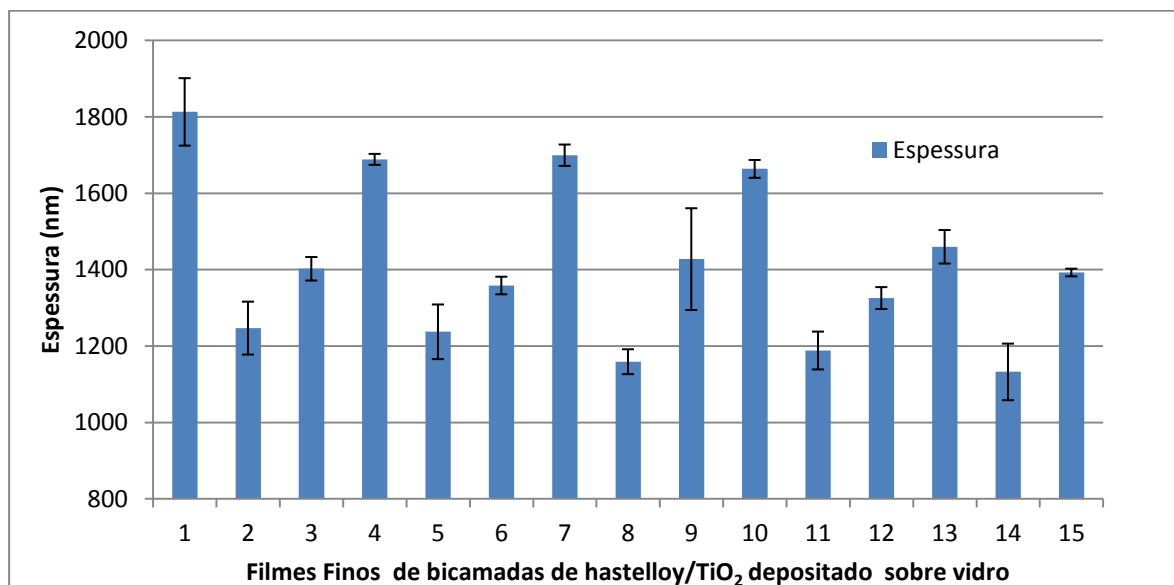


Figura 34- Valores de espessura dos filmes de bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro com variação de oxigénio e árgon

Examinando os resultados obtidos de espessura é notória a existência de um empenamento na estrutura dos porta-substratos, pois repete-se um padrão de 3 em 3 valores, onde o primeiro substrato apresenta um valor de espessura elevado, o segundo um valor de espessura mais baixo e o terceiro um valor de espessura intermédio aos dois primeiros. Tal facto torna-se ainda mais óbvio quando comparámos as amostras TI HA 03 e Ti HA 04, que foram depositadas exatamente com os mesmos parâmetros, mas que apresentam mais de 250 nm de diferença de espessura. Não foi possível verificar tal facto durante o estudo da otimização dos parâmetros de deposição da hastelloy em vidro, porque os filmes não foram todos produzidos numa ordem sequencial, visto alguns filmes apresentarem defeitos, tendo de ser repetidas as suas deposições.

Fazendo uma comparação entre os diferentes patamares de espessura verifica-se que as amostras do grupo de variação de oxigénio apresentam, regra geral, valores de espessura mais elevados, logo uma maior taxa de deposição, sendo a amostra Ti HA 01 a mais espessa.

Observando os valores de espessura das amostras Ti HA 01, Ti HA 04 e Ti HA 07, verifica-se que quanto menor a quantidade de oxigénio reativo inserido, mais metálico será o filme, logo, mais espesso.

Concluído o estudo da variação de rugosidade, procedeu-se à seleção dos filmes finos a utilizar no ensaio fotocatalítico. Uma vez que o objetivo é o estudo da influência da rugosidade no processo de fotocátalise, definiu-se que apenas os filmes finos com valores de rugosidade Ra superiores a 1,5 nanómetros serão considerados no estudo da eficiência da fotocátalise pelo que os filmes Ti HA 08, Ti HA 09, Ti HA 10, Ti HA 13 e Ti HA 15 não serão considerados para estudo. O filme Ti HA 04 também está excluído, visto possuir os mesmos parâmetros que o Ti HA 03.

8.6. Fotocatálise dos filmes de TiO₂ depositados sobre hastelloy

O ensaio fotocatalítico foi realizado no Laboratório de Investigação de Caracterização Opto-eletrónica do Departamento de Física de Universidade do Minho. O equipamento é constituído por uma fonte de radiação UV-A (LED-365 nm THORLABS), um espectrómetro UV/Visível Scan-Spec HR da Scansci, uma fonte de excitação Hamamatsu Photonics K.K., modelo L10761, e um agitador magnético Magnetic Stirrer HI 190M (figura 35).

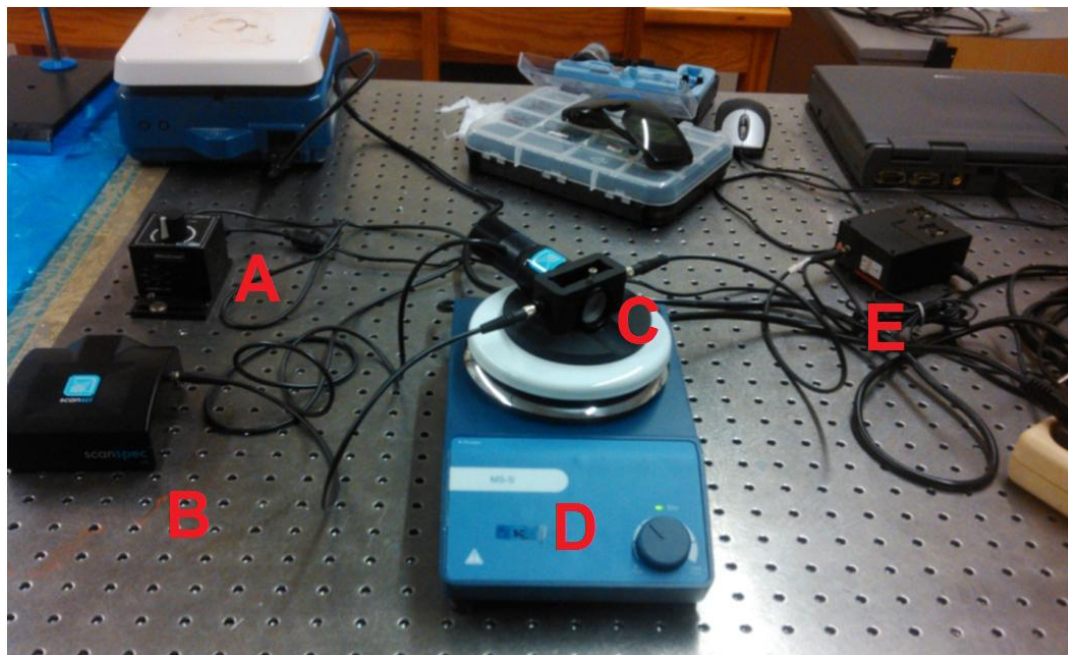


Figura 35- Equipamento necessário ao ensaio fotocatalítico: A) Fonte do LED-365 nm THORLABS; B) espectrómetro UV/Visível Scan-Spec HR da Scansci; C) Porta-célula com LED-365; D) agitador magnético Magnetic Stirrer HI 190M e E) fonte de excitação Hamamatsu Photonics K.K., modelo L10761.

Antes de se proceder ao ensaio fotocatalítico define-se um valor da intensidade de irradiância do LED UV-A de 4 mW/cm^2 . Através da utilização de um medidor de irradiância UV Light Meter YK – 35 UV da Lutron, podemos calibrar a fonte para esse valor.



Figura 36- Medidor de Irradiância

Para a medição do espectro de absorvância, o filme fino é colocado numa célula/cuvete preso através da utilização de uma mola (figura 37). A célula utilizada é de quartzo e não de vidro, pois a gama de leituras vai até uma região de 170 nm , radiação essa que seria absorvida pelo vidro (absorve a radiação $<300 \text{ nm}$). Em seguida, verte-se uma solução aquosa de azul-de-metileno na célula até que o filme esteja coberto na sua totalidade. São introduzidos 3 ímanes na célula para que o agitador magnético mantenha a solução homogênea durante o ensaio.

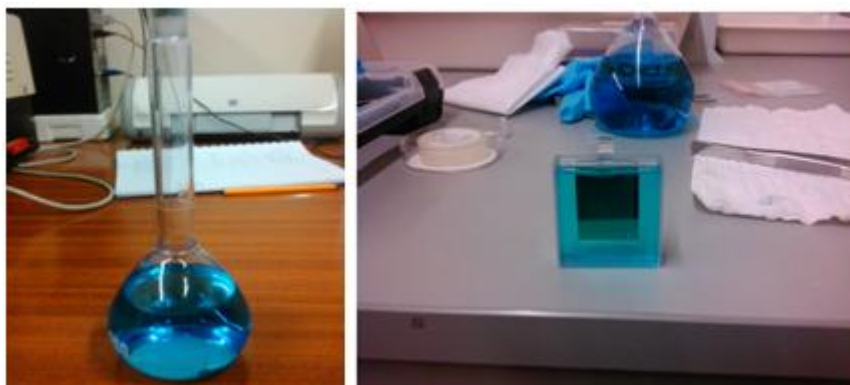


Figura 37- Solução aquosa de azul-de-metileno e modo de colocação do filme na célula de quartzo.

A fonte de radiação é ligada previamente para que possa estabilizar (20 minutos) e, por fim, coloca-se a célula na cavidade acoplada, de frente para a radiação UV incidida.

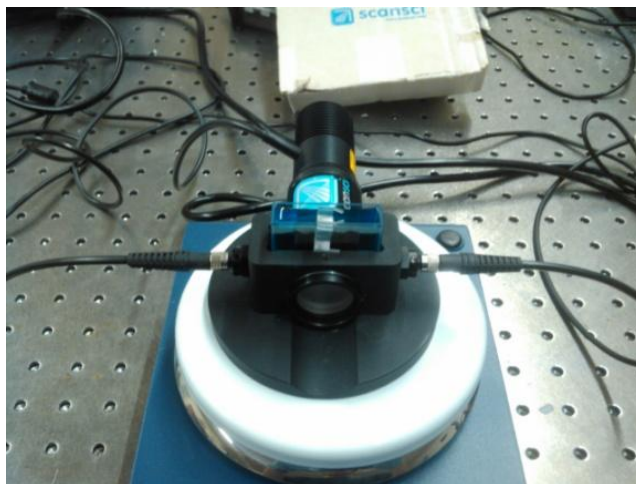


Figura 38- Filme colocado na célula de quartzo durante o ensaio fotocatalítico

Depois de concluídos os preparativos, procedeu-se à realização do ensaio fotocatalítico, onde foi retirado o espectro de absorvância do corante de 5 em 5 minutos durante 6 horas. Para cada espectro é retirado o valor máximo de absorvância localizado a cerca de 660 nm de comprimento de onda (figura 39). Este valor máximo varia à medida que o ensaio se realiza. Um exemplo de um processo fotocatalítico bem-sucedido é o do filme Ti HA 01, identificado na figura 39, onde é perceptível a diminuição do valor de absorvância ao longo do tempo.

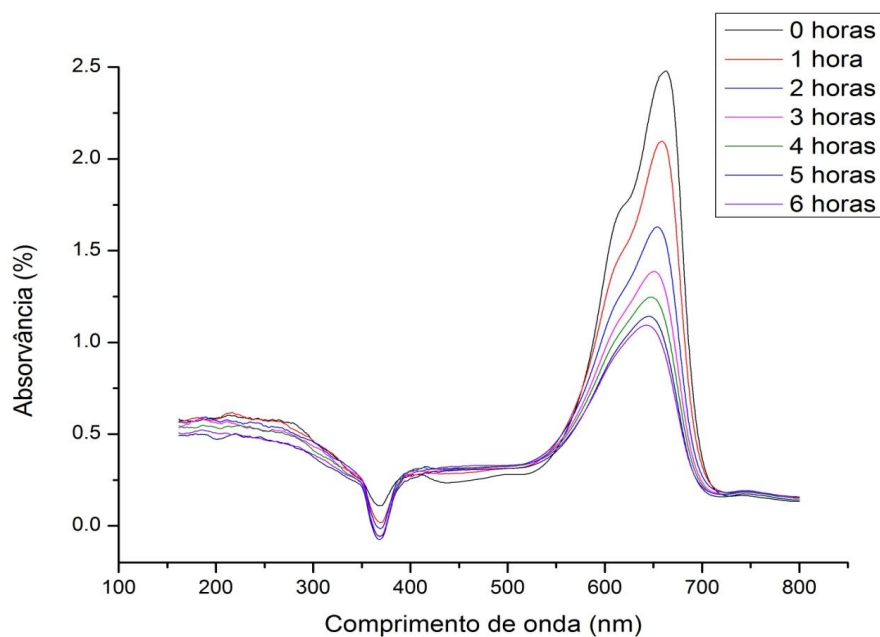


Figura 39- Gráficos de absorvância de um filme fotocatalítico ao longo do tempo

Traçando-se o gráfico de variação da absorvância em função do tempo é possível calcular a constante de degradação do corante através de uma aproximação linear, segundo a aplicação da equação de Langmuir-Hinshelwood (equação 18), obtendo-se os espectros representados na figura 40.

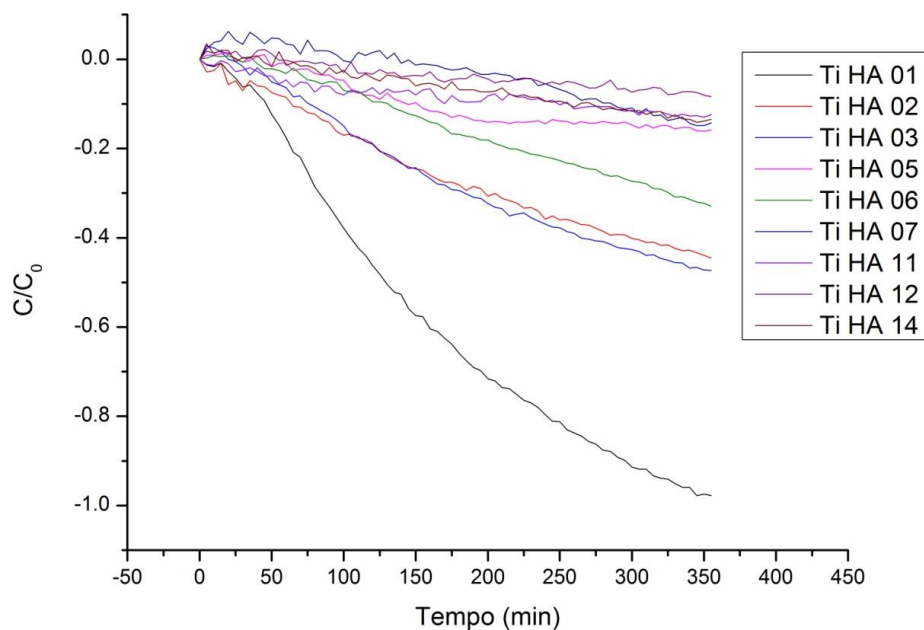


Figura 40- Variação da absorvância em função do tempo para filmes bi-camada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro

Os resultados referentes à constante de degradação $k_a \text{ min}^{-1}$ ao longo do tempo estão identificados na tabela seguinte:

Tabela 15- Valores da constante de degradação k_a ao longo do tempo para filmes de bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro

Amostras	$k_a \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Ti HA 01	$3,0 \times 10^{-3} \pm 7,2 \times 10^{-5}$
Ti HA 02	$9,8 \times 10^{-4} \pm 2,3 \times 10^{-5}$
Ti HA 03	$1,2 \times 10^{-3} \pm 3,2 \times 10^{-5}$
Ti HA 05	$4,9 \times 10^{-4} \pm 2,3 \times 10^{-5}$
Ti HA 06	$8,7 \times 10^{-4} \pm 9,9 \times 10^{-6}$
Ti HA 07	$5,6 \times 10^{-4} \pm 1,4 \times 10^{-5}$
Ti HA 11	$2,8 \times 10^{-4} \pm 1,2 \times 10^{-5}$
Ti HA 12	$2,6 \times 10^{-4} \pm 9,3 \times 10^{-6}$
Ti HA 14	$4,2 \times 10^{-4} \pm 8,1 \times 10^{-6}$

Organizando os valores da constante de degradação num gráfico de colunas (figura 41) verifica-se que a amostra Ti HA 01 possui, destacadamente, o maior valor de constante de degradação, com cerca de 3×10^{-3} (min⁻¹) de velocidade de degradação, logo é a amostra com maior eficiência fotocatalítica. As amostras Ti HA 02 e Ti HA 03 também apresentam valores respeitáveis, na ordem do 1×10^{-3} (min⁻¹). Já os filmes com variação da quantidade de argon como o Ti HA 11, o Ti HA 12 e o Ti HA 14 possuem valores de degradação muito reduzidos possuindo uma reduzida, ou mesmo nula, capacidade fotocatalítica.

Uma vez que os filmes finos de variação de argon apresentaram um valor de constante de degradação do corante muito baixo, o estudo da influência da hastelloy na fotocatalise de filmes finos de TiO₂ será realizado com as amostras de variação de oxigénio.

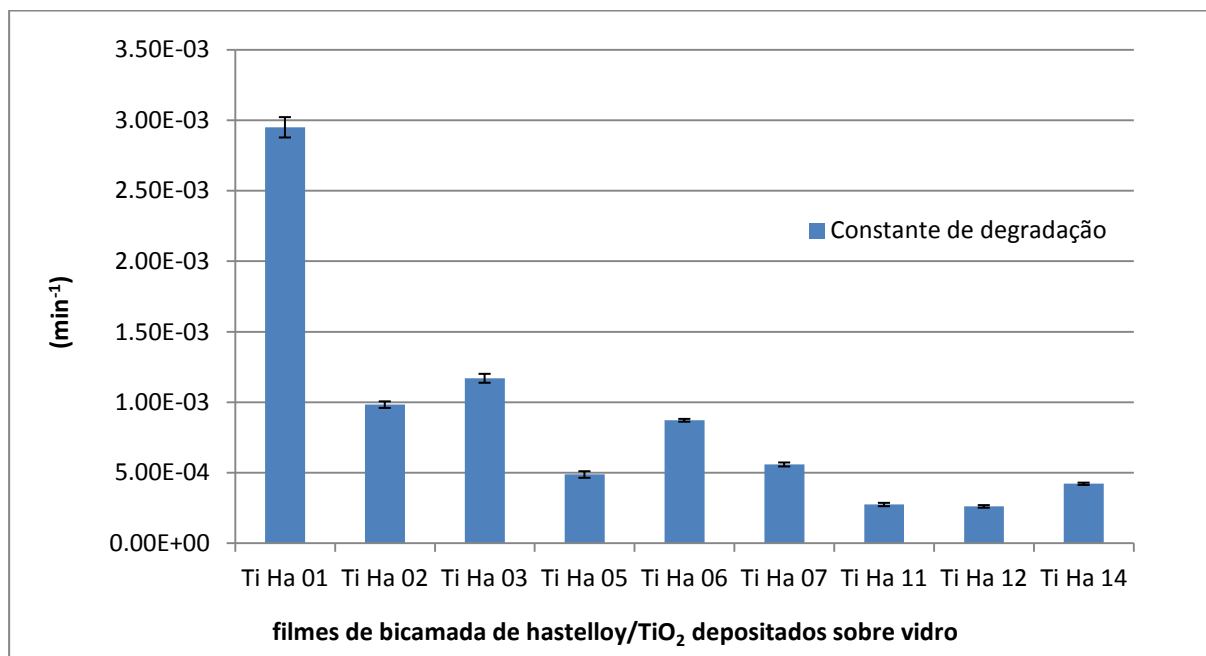


Figura 41- Valores da constante de degradação para os filmes bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro

8.7. Estudo das propriedades do TiO₂ depositado em vidro

Com o objetivo de estudar a influência da hastelloy nos filmes finos de TiO₂, procedeu-se à deposição de 6 filmes de TiO₂ sobre vidro com os mesmos parâmetros de deposição utilizados para os filmes finos de TiO₂ depositados sobre hastelloy selecionados no estudo da eficiência fotocatalítica. Os parâmetros de deposição dos filmes estão especificados na tabela 16:

Tabela 16- parâmetros de deposição de filmes de TiO₂ depositados sobre vidro com variação de oxigênio

Amostras	Bias (V)	Corrente Alvo (A)	Árgon (sccm)	Oxigênio (sccm)
Ti 01	-60	0,5	60	7
Ti 02	-60	0,5	60	8
Ti 03	-60	0,5	60	9
Ti 05	-60	0,5	60	10
Ti 06	-60	0,5	60	11
Ti 07	-60	0,5	60	12,5

8.7.1. Valores de Rugosidade de filmes finos de TiO₂ depositados sobre vidro

Depois de produzidos os filmes, foram realizadas 5 medidas de perfilometria em cada um para determinar os valores de Ra e Rq, e 6 medidas de espessura com os resultados apresentados na tabela seguinte:

Tabela 17- Valores de rugosidade e espessura para filmes de TiO₂ depositados sobre vidro

Amostras	Ra médio (nm)	Rq médio (nm)	Espessura (nm)
Ti 01	1,3±0,2	1,8±0,3	93±3
Ti 02	1,1±0,2	1,6±0,4	111±5
Ti 03	1,0±0,2	1,4±0,2	104±6
Ti 05	1,1±0,3	1,4±0,3	83±3
Ti 06	1,3±0,4	1,7±0,4	87±3
Ti 07	1,3±0,2	2,0±0,6	89±12

Depois de realizados os ensaios de perfilometria, é possível agora comparar os valores de rugosidade entre os filmes de TiO₂ depositados sobre Hastelloy e os filmes de TiO₂ depositados diretamente sobre vidro (figuras 42 e 43). O comportamento para ambos os parâmetros de rugosidade é muito semelhante e permite retirar conclusões importantes, nomeadamente sobre a influência da Hastelloy. Está verificado que a utilização de Hastelloy foi bem-sucedida no aumento da rugosidade, aumentando em quase 100% a rugosidade dos filmes produzidos com 7 e 8 sccm de oxigênio. Verifica-se que para valores de oxigênio mais

elevados, a influência da Hastelloy diminui, no entanto tal facto não será preocupante visto que deposições de TiO_2 com concentrações tão elevadas raramente são feitas.

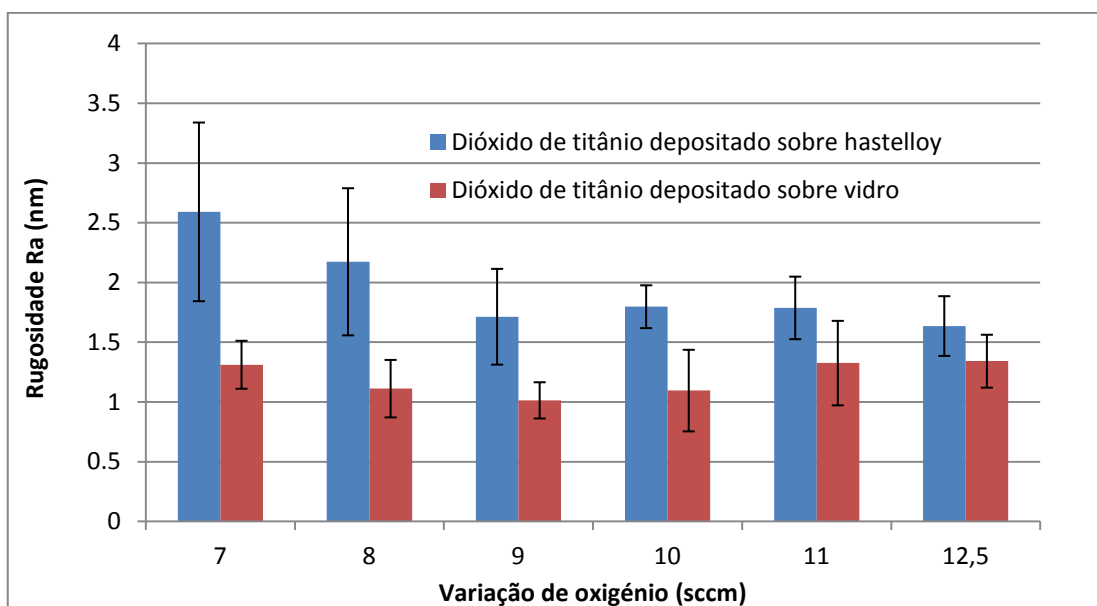


Figura 42- Comparação dos valores de Ra para filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro e filmes de TiO_2 depositados sobre vidro

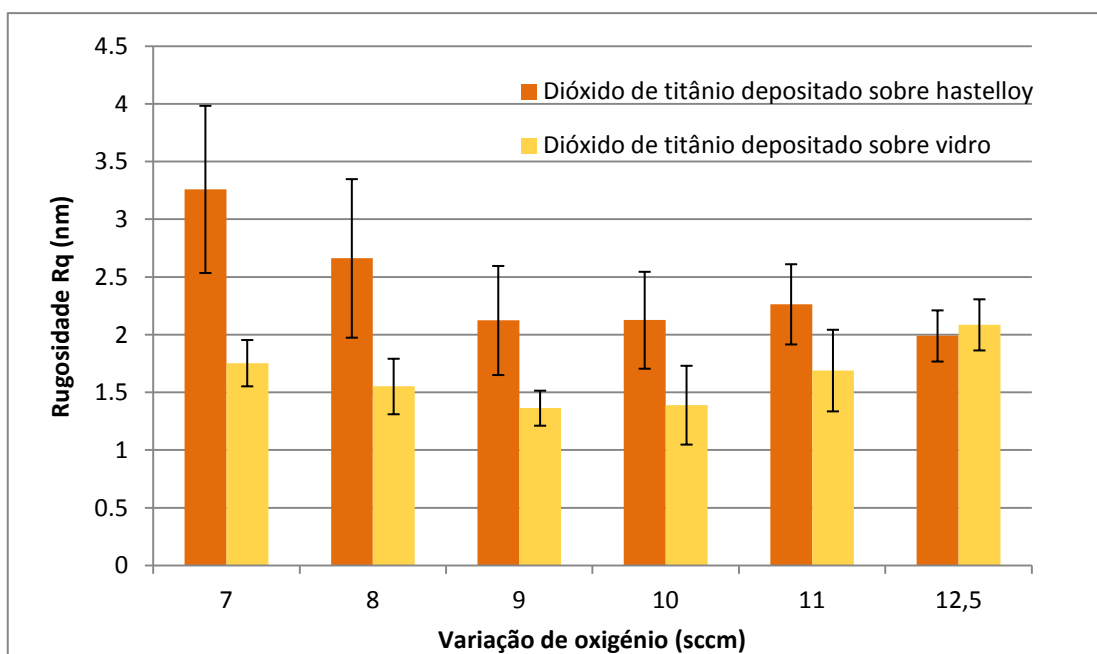


Figura 43- Comparação dos Valores de Rq para filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro e filmes de TiO_2 depositados sobre vidro

Concluído o estudo da influência da hastelloy sobre os valores de rugosidade dos filmes, resta saber se esse aumento de rugosidade tem influência, ou não no processo fotocatalítico.

8.7.2. Fotocatálise de TiO₂ depositado sobre vidro

Procedeu-se à realização do ensaio fotocatalítico aos filmes de TiO₂ depositados em vidro. Os gráfico de variação da absorvância em função do tempo estão ilustrados na figura 44.

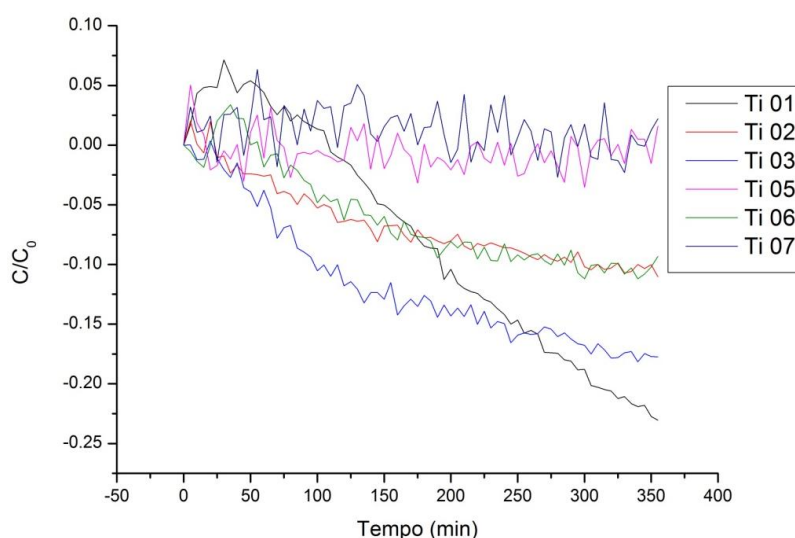


Figura 44- Variação da absorvância em função do tempo para filmes de TiO₂ depositados sobre vidro

Aplicando a fórmula de Langmuir-Hinshelwood (equação 18), os resultados referentes à constante de degradação $k_a \text{ min}^{-1}$ ao longo do tempo estão identificados na tabela seguinte:

Tabela 18- Valores de constante de degradação para filmes TiO₂ depositados sobre vidro

Amostras	$k_a \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Ti 01	$9,0 \times 10^{-4} \pm 1,9 \times 10^{-5}$
Ti 02	$3,0 \times 10^{-4} \pm 1,2 \times 10^{-5}$
Ti 03	$4,9 \times 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-5}$
Ti 05	$2,4 \times 10^{-5} \pm 1,7 \times 10^{-5}$
Ti 06	$3,7 \times 10^{-4} \pm 1,8 \times 10^{-5}$
Ti 07	$6,2 \times 10^{-5} \pm 2,0 \times 10^{-5}$

8.8. Comparação da influência da hastelloy sobre filmes de TiO₂

Organizou-se os valores da constante de degradação do TiO₂ depositado em vidro num gráfico de colunas, juntamente com os valores da constante de degradação obtidos para os filmes de TiO₂ depositados sobre hastelloy, para mais facilmente se visualizar a influência da mesma (figura 45). Observando o gráfico, verifica-se que a hastelloy teve um impacto muito significativo em todas as amostras quase triplicando o valor da constante de degradação do corante para todas as amostras. Filmes que depositados sobre vidro não apresentariam qualquer propriedade fotocatalítica, como os filmes com 10 (Ti HA 03) e 12,5 (Ti HA 07) sccm de oxigénio, passam a apresentar um valor de fotocatalise mais elevado. Em termos de aplicações industriais, apenas o filme com 7 sccm de oxigénio (Ti HA 01) é passível de ser aplicado na indústria, pois é o único com um valor de constante de degradação considerado eficiente.

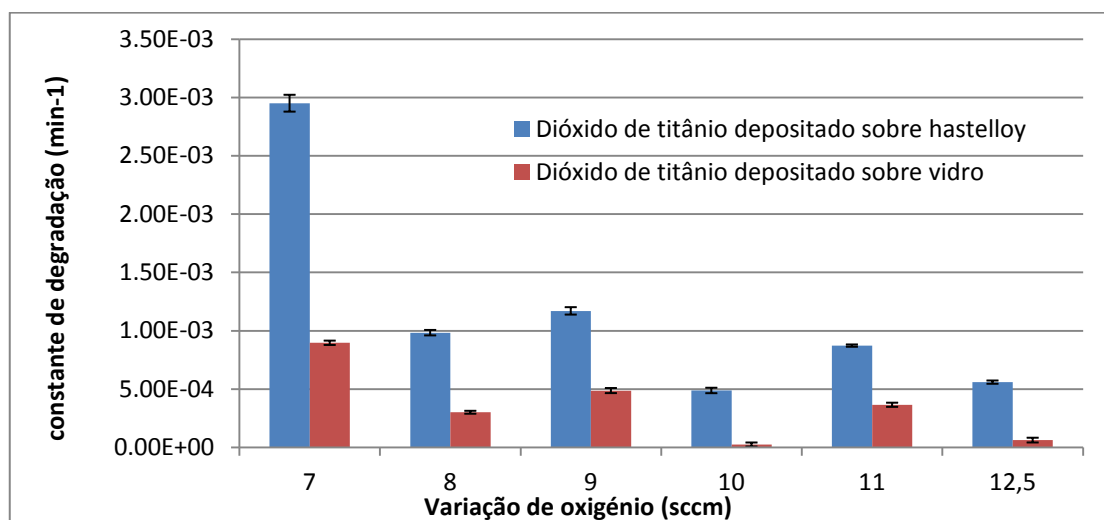


Figura 45- Valores de constante de degradação do corante para filmes bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro e filmes de TiO₂ depositados sobre vidro

8.9. Influência do tratamento térmico na eficiência da fotocatalise

O Tratamento Térmico em vácuo procedeu-se no Departamento de Física, no Laboratório de Revestimentos II, da Universidade do Minho, através da utilização de um forno de resistências, que possui um sistema de vácuo constituído por uma bomba rotatória e uma bomba turbo-molecular de forma a realizar o tratamento em alto vácuo.



Figura 46- Forno de resistências a alto vácuo

Os filmes são colocados numa base que será inserida na câmara do forno.

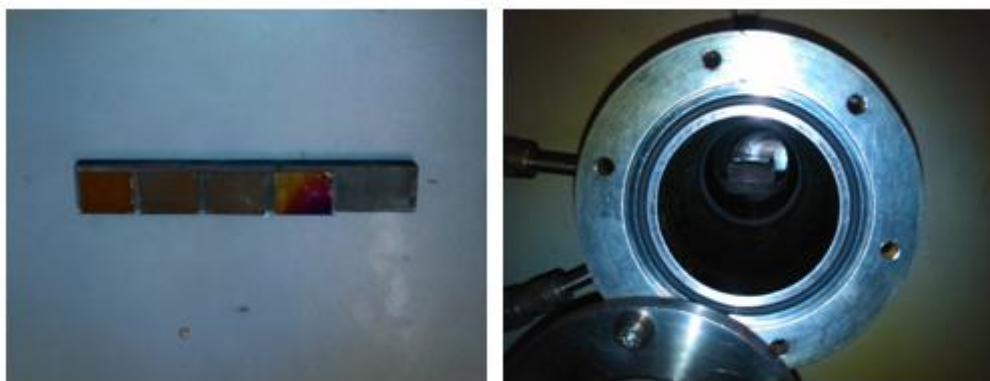


Figura 47- Base onde são colocados os filmes e câmara do forno

Para a realização dos tratamentos térmicos em vácuo, procedeu-se a um aquecimento, durante duas horas, desde a temperatura ambiente até aos 500 °C, tendo os filmes permanecido a essa temperatura durante uma hora. O arrefecimento foi efetuado dentro do forno, para que este fosse o mais lento possível, diminuindo a influência do arrefecimento na estrutura dos filmes finos. Deixou-se arrefecer os filmes até uma temperatura de 20 °C, durante seis horas (figura 48).

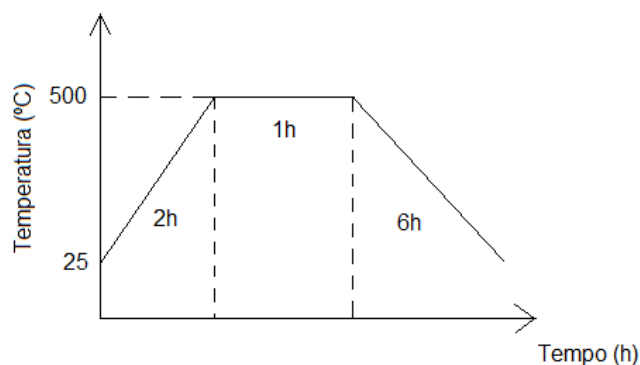


Figura 48- Esquemática do tratamento térmico efetuado

O tratamento térmico foi realizado aos filmes bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro, para determinar de que forma o tratamento térmico influencia a interação entre a hastelloy e o TiO₂, e se tem influência, ou não, no processo de fotocatalise. Essa influência será medida através de um novo cálculo à constante de degradação do corante, através do ensaio fotocatalítico.

Assim sendo, depois do tratamento térmico, procedeu-se de novo ao ensaio fotocatalítico. Os resultados de variação da absorvância em função do tempo para os filmes bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro estão indicadas na figura 49. Infelizmente, a amostra Ti HA 07 libertou-se do substrato durante o tratamento térmico, tornando-se impossível medir a sua nova constante de degradação, pelo que não foi considerada no estudo.

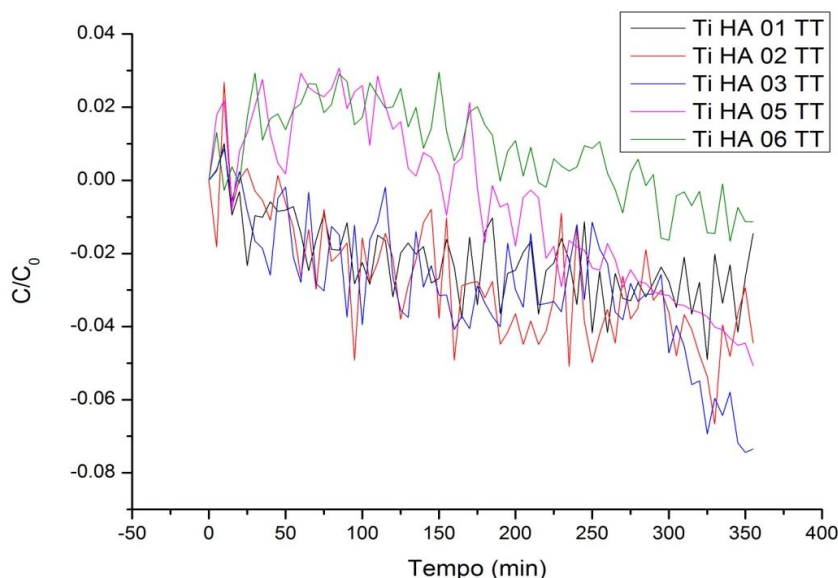


Figura 49- Variação de absorvância em função do tempo para filmes Ti HA depois do tratamento térmico

Aplicando a fórmula de Langmuir-Hinshelwood (equação 18), os resultados referentes à constante de degradação $k_a \text{ min}^{-1}$ ao longo do tempo estão identificados na tabela 19:

Tabela 19- Valores de constante de degradação para filmes bi-camada de hastelloy/TiO₂ depois do tratamento térmico

Amostras	$k_a \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Ti HA 01 TT	$2,8 \times 10^{-4} \pm 1,0 \times 10^{-5}$
Ti HA 02 TT	$1,2 \times 10^{-4} \pm 1,3 \times 10^{-5}$
Ti HA 03 TT	$1,4 \times 10^{-4} \pm 1,4 \times 10^{-5}$
Ti HA 05 TT	$2,0 \times 10^{-4} \pm 1,2 \times 10^{-5}$
Ti HA 06 TT	$8,4 \times 10^{-5} \pm 1,0 \times 10^{-5}$

Comparando estes valores com os valores obtidos sem realização de tratamento térmico verifica-se que a aplicação do tratamento térmico diminuiu drasticamente a constante de degradação do corante dos filmes bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro. Estes resultados podem dever-se ao facto de ter ocorrido uma expansão térmica da hastelloy que pode ter alterado a interação entre as duas camadas, e assim modificado a estrutura do TiO₂. Outra justificação plausível é a transformação da fase anatase em rutilo. Apesar da transformação só ocorrer aos 700 °C, os filmes de titânio apresentam uma espessura na ordem dos 100 nm, um valor muito reduzido que pode potencializar a transformação de fase.

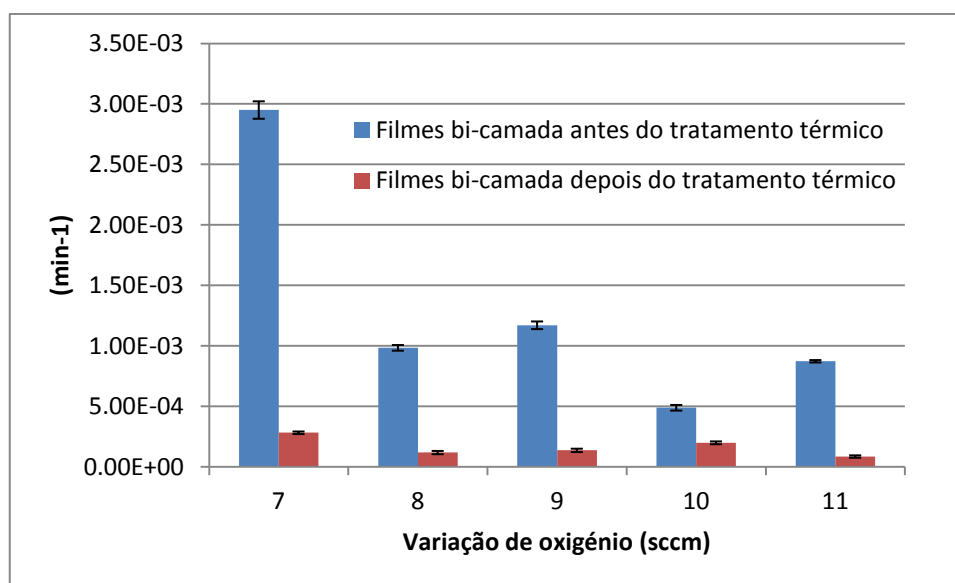


Figura 50- - Comparação dos valores de constante de degradação de filmes bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro antes e depois do tratamento térmico

8.10. Ensaios de Difração de raios-X

A Técnica de difração de raios-X foi realizada no Laboratório de Investigação do SEMAT/UM. O equipamento utilizado foi um difratograma de Raios-X, Bruker AXS.

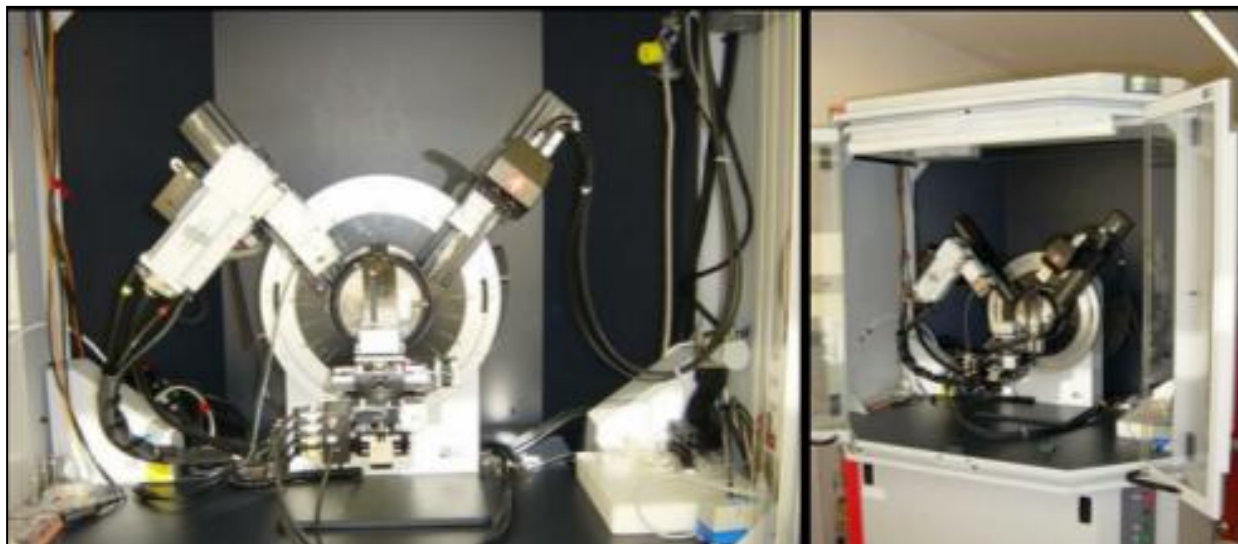


Figura 51 difratograma de raios-X Bruker AXS

Foi analisado um filme de hastelloy depositado sobre vidro com os mesmos parâmetros de deposição utilizados nas deposições das camadas hastelloy dos filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro. Analisou-se ainda os filmes Ti HA 01, Ti HA 02 e Ti HA 03, filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro, com variação da quantidade de oxigénio reativo introduzido na câmara de deposição de 7,8 e 9 sccm respetivamente.

As análises de XRD foram realizadas com uma geometria $\theta - 2\theta$, sendo que o ângulo 2θ começou em 10° e terminou em 80° , com um espaçamento de $0,02^\circ$ e um tempo de integração de 1,5 segundos entre cada medida para a medição do filme de hastelloy depositado sobre vidro, e um ângulo de 20° a 60° para os filmes bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro. Neste caso, estes ângulos são obtidos por rotação do feixe incidente e do detetor, sem que haja rotação do filme. A incidência utilizada foi do tipo rasante para ser possível visualizar picos de difração do TiO_2 , uma vez que a sua espessura é muito reduzida (cerca de 100 nm). Utilizou-se uma radiação $\text{CuK}\alpha$, cujo comprimento de onda utilizado foi de $1,5406 \text{ \AA}$.

Os difratogramas referentes à estrutura cristalina da hastelloy estão representados na figura 52.

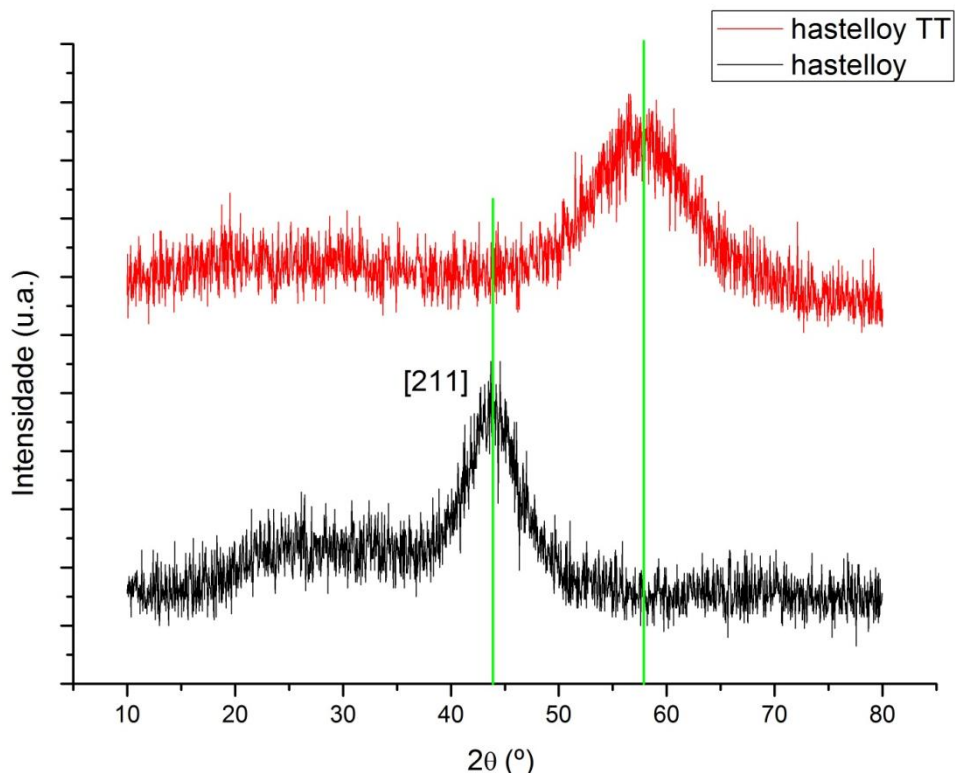


Figura 52- Difratogramas para um filme de hastelloy antes e depois do tratamento térmico

De acordo com as fichas ICCD, a fase NiMo possui o pico de difração máximo para valores 2θ de 43° , correspondente ao plano com índice de Miller de (133); a fase Ni_3Mo possui o pico de difração máximo para valores 2θ de $45,55^\circ$, correspondente ao plano com índice de Miller (211) e a fase Ni_4Mo possui o pico de difração máximo para valores 2θ de $43,24^\circ$, correspondente ao plano com índice de Miller (211).

Observando o difratograma da hastelloy antes do tratamento térmico, verificamos que o pico de difração surge para valores 2θ de $43,88^\circ$, pelo que tanto a fase Ni_4Mo como a fase Ni_3Mo , poderão ser a fase existente no filme fino. No entanto, como foi verificado pelo estudo do rendimento de pulverização de átomos de níquel e molibdênio, a fase mais provável de organização da estrutura do filme é a fase Ni_4Mo . Verifica-se que o pico de difração está ligeiramente deslocado para a direita o que pode indicar um ligeiro estado de tensão residual em tração aplicado no filme.

Relativamente ao difratograma de hastelloy depois do tratamento térmico, o pico de difração está localizado para valores 2θ de $57,44^\circ$, o que significa um desvio em relação ao pico de difração antes do tratamento térmico de $13,56^\circ$. Nenhuma das 3 fases metastáveis do

sistema NiMo possui picos de difração com intensidade elevada para estes valores de 2θ , e os 13,56° de deslocamento do pico são muito elevados para se tratar de relaxamento de tensões, pelo que não é possível definir a fase presente.

Para o pico de difração de hastelloy antes do tratamento térmico, mediu-se a largura do pico de difração a meia altura, obtendo-se um valor de 3,56°. Aplicando a equação de Scherrer (equação 19) calculou-se um tamanho de grão de 4,8 nm. Para o pico de difração de hastelloy depois do tratamento térmico, obteve-se um valor de 5,44° de largura do pico de difração a meia altura, obtendo-se um valor de tamanho de grão de 3,3 nm.

Por fim, é possível verificar que o aumento de temperatura para 500°C não foi suficiente para cristalizar o filme fino de hastelloy, com ambos os difratogramas a apresentarem valores de ruído elevado, com a visualização de apenas um pico de difração, pouco intenso e bastante largo.

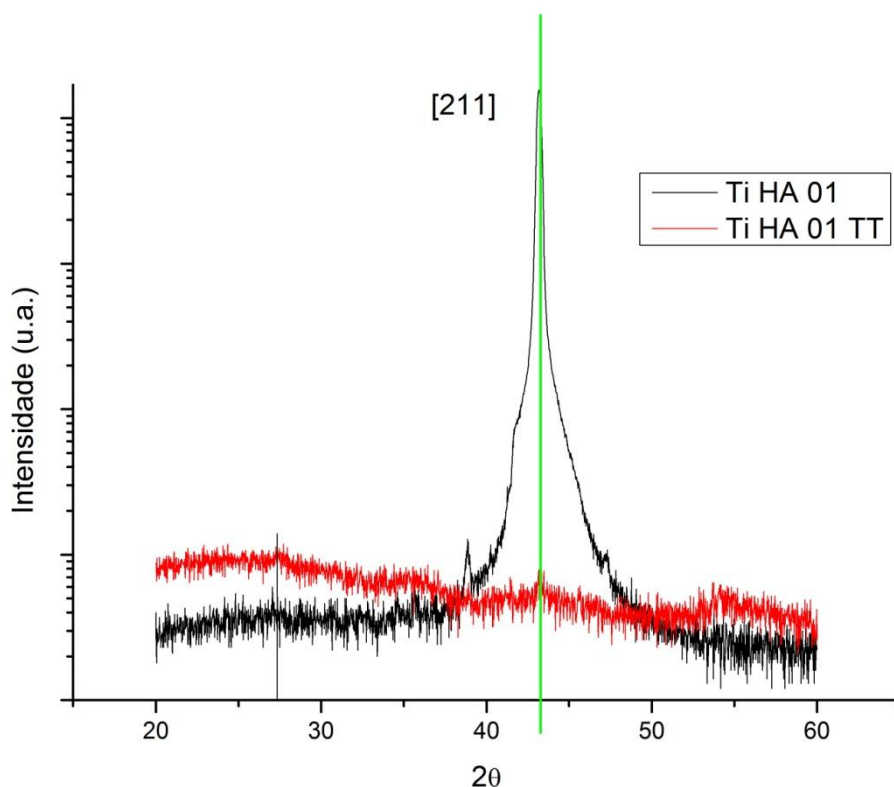


Figura 53- Difratogramas do filme Ti HA 01 antes e depois do tratamento térmico

Os difratogramas referentes à estrutura cristalina do filme bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro, denominado Ti HA 01, estão ilustrados na figura 53. Uma vez que o filme Ti HA 01 foi o filme que apresentou os maiores valores de rugosidade, espessura e proporcionou melhores resultados fotocatalíticos, os seus difratogramas atingem maior

importância, pois podem apresentar a causa para o sucesso deste filme. Infelizmente, o pico de difração indicativo de uma fase de TiO_2 é muito reduzido (detectado para valores 2θ de $27,26^\circ$), não sendo possível identificar a fase presente ou calcular o tamanho de grão.

Apesar do pico de difração relativo à fase de TiO_2 ser bastante reduzido, é possível observar um pico de difração muito intenso referente ao substrato de hastelloy, localizado para valores de 2θ de $43,16^\circ$, correspondente ao plano com índice de Miller (211), antes do tratamento térmico. Comparando este pico de difração de Ni_4Mo com o pico de difração obtido no difratograma do filme de hastelloy, é possível observar uma grande disparidade de valores de intensidade.

Outro facto importante é a diferença de comportamento dos picos de difração após o tratamento térmico. O pico de difração do filme de hastelloy manteve a intensidade, deslocando-se para a direita. Já o pico de difração do filme bi-camada Ti HA 01 desaparece completamente depois de aplicado o tratamento térmico. Uma vez que o único fator que distingue ambos os filmes é a camada de TiO_2 , terá sido a sua influência a causadora do pico de difração da camada de hastelloy tão intenso. Este pico pode ter sido consequência da transferência de energia para a hastelloy no momento da deposição do filme de TiO_2 . Por ser um bom condutor térmico, o revestimento de hastelloy foi aumentando de temperatura à medida que recebia energia cinética das partículas de TiO_2 , energia essa que depois deixou de poder transferir com o meio pois foi coberta totalmente pelo filme de TiO_2 , que possui uma condução térmica inferior. Essa energia organizou as partículas de hastelloy numa fase cristalina, formando o pico intenso do difratograma. Depois, durante o tratamento térmico, as partículas de hastelloy reorganizaram-se numa fase amorfa de menor energia, a mesma fase presente no difratograma do filme de hastelloy depositada sobre vidro, que não possui um pico intenso.

Medindo-se a largura do pico de difração a meia altura da camada de hastelloy ($0,3^\circ$), calculou-se um tamanho de grão de 50,2 nm através da equação de Scherrer. Este valor é muito mais elevado que o tamanho de grão da liga de hastelloy depositada sobre vidro antes do tratamento térmico (4,8 nm), corroborando a teoria da transformação da fase da camada de hastelloy numa fase cristalina, devido à energia cinética das partículas de TiO_2 .

O pico de difração da camada de hastelloy está ligeiramente deslocado para a esquerda, pois a ficha ICCD indica o pico 2θ a $43,24^\circ$ para a fase Ni_4Mo , enquanto o pico de difração do filme bi-camada Ti HA 01, antes do tratamento térmico, situa-se nos $43,16^\circ$. Esta ligeira deslocação pode indiciar um estado de tensão residual biaxial ao plano em compressão exercido sobre o filme fino.

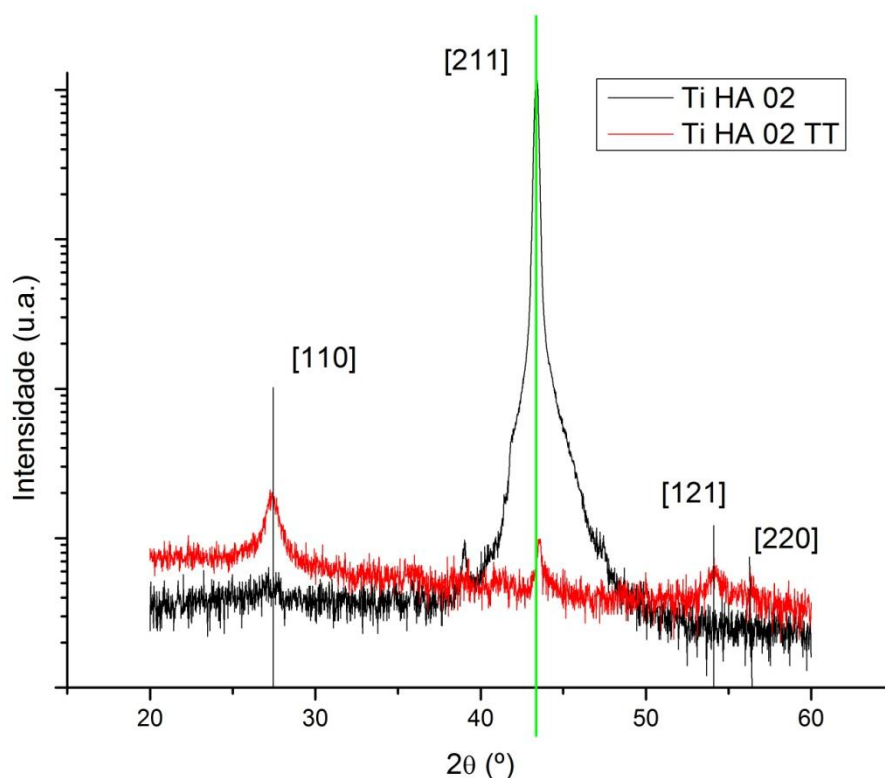


Figura 54- Difratomogramas do filme Ti HA 02 antes e depois do tratamento térmico

Relativamente aos difratogramas referentes à estrutura cristalina do filme bicamada de hastelloy/TiO₂ depositados sobre vidro, denominado Ti HA 02, estes estão ilustrados na figura 54.

Comparando os difratogramas obtidos com os difratogramas obtidos para o filme Ti HA 01 de bicamada de hastelloy/TiO₂, verifica-se um comportamento similar antes do tratamento térmico. É possível observar 2 picos de difração para a fase anatase e rutilo, para valores 2θ de 27,18°, correspondente ao plano com índice de Miller (011) e 27,62°, correspondente ao plano com índice de Miller (110), respetivamente. No entanto, estes picos de difração possuem uma intensidade muito baixa, não sendo possível calcular o seu tamanho de grão. É possível observar um pico de difração da camada de hastelloy muito intenso para valores 2θ de 43,4°, correspondente ao plano com índice de Miller (211), fruto da cristalização da fase Ni₄Mo devido à energia cinética das partículas de TiO₂. Medindo a largura do pico de difração a meia altura (0,3°), obteve-se um tamanho de grão de 53,4 nm, através da aplicação da equação de Scherrer.

Depois do tratamento térmico, ao contrário do difratograma do filme bi-camada Ti HA 01, é possível observar 3 picos de difração de rutilo para valores 2θ de 27,16°, correspondente

ao plano com índice de Miller (110); $54,20^\circ$, correspondente ao plano com índice de Miller (121), e $56,30^\circ$ correspondente ao plano com índice de Miller (220), no difratograma do filme bi-camada Ti HA 02. A transformação de fase anatase em rutilo poderá ser a justificação para o decréscimo do valor da constante de degradação depois do tratamento térmico, uma vez que esta fase é menos eficiente no processo fotocatalítico.

Por ser o pico de difração mais intenso, o pico de rutilo detetado a $27,16^\circ$ será o utilizado no cálculo do tamanho de grão. Medindo a largura do pico de difração a meia altura ($1,04^\circ$), obteve-se um tamanho de grão de 15,7 nm, através da aplicação da equação de Scherrer. Comparando a posição do pico de difração do rutilo ($27,16^\circ$) com a posição definida pela ficha ICCD (valores 2θ de $27,44^\circ$) verifica-se que a camada de TiO_2 se encontra sobre compressão, pois o seu pico de difração está desviado para a esquerda.

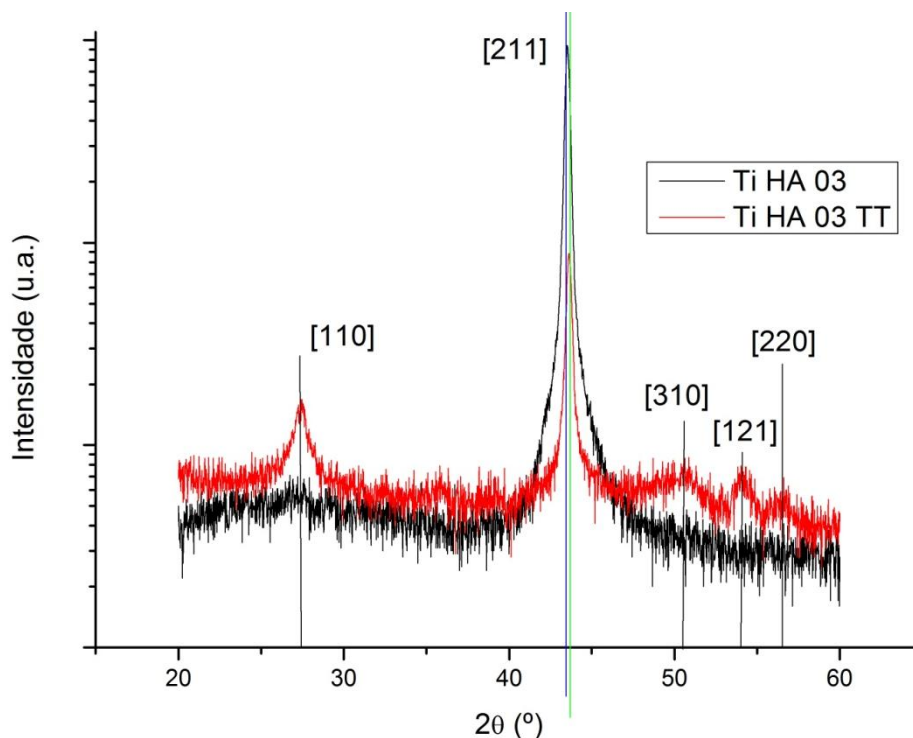


Figura 55- Difratogramas do filme Ti HA 03 antes e depois do tratamento térmico

Finalmente, segue-se o estudo aos difratogramas referentes à estrutura cristalina do filme bicamada de hastelloy/ TiO_2 depositados sobre vidro, denominado Ti HA 03, ilustrados na figura 55. É possível observar no difratograma medido antes do tratamento térmico, 2 picos de difração para a fase anatase e rutilo, para valores 2θ de $27,22^\circ$, correspondente ao plano com índice de Miller (011) e $27,60^\circ$, correspondente ao plano com índice de Miller

(110), respetivamente. No entanto, mais uma vez, não é possível calcular o seu tamanho de grão.

Tal como aconteceu nos difratogramas dos dois filmes bi-camada anteriores, antes do tratamento térmico, verifica-se um pico de difração da camada de hastelloy muito intenso para valores 2θ de 43,54°, correspondente ao plano com índice de Miller (211), fruto da cristalização da fase Ni₄Mo devido à energia cinética das partículas de TiO₂, não sendo possível visualizar qualquer pico de difração indicativo da presença de TiO₂.

Relativamente ao difratograma do filme bi-camada Ti HA 03 depois do tratamento térmico, é possível observar 3 picos de difração de rutilo, para valores 2θ de 27,38°, correspondente ao plano com índice de Miller (110); 54,02°, correspondente ao plano com índice de Miller (121) e 52,62° correspondente ao plano com índice de Miller (220). Uma vez que o pico de difração de rutilo mais intenso encontra-se no 27,38°, será esse pico considerado no cálculo do tamanho de grão. Medindo a largura desse pico de difração a meia altura (1,02°), obteve-se um tamanho de grão de 16,0 nm, através da aplicação da equação de Scherrer. A camada de TiO₂ encontra-se sobre uma ligeira força de compressão pois o pico de difração encontra-se ligeiramente desviado para a esquerda (27,36° em vez dos 27,44° definidos pela ficha ICCD).

Ao contrário dos difratogramas dos outros filmes bi-camada depois do tratamento térmico, o difratograma do filme bi-camada Ti HA 03 apresenta um pico de difração da fase Ni₄Mo mais intenso para valores 2θ de 43,64°, para o mesmo plano com índice de Miller (211) e ainda um segundo pico detetado para valores 2θ de 50,58°, correspondente ao plano com índice de Miller (310). A presença destes picos de difração indicam que a transformação de fase cristalina em fase amorfa por ação do tratamento térmico foi menos acentuada para esta bi-camada. Calculando o tamanho de grão da fase Ni₄Mo da camada de hastelloy, obtemos um valor de 50,3 nm antes do tratamento térmico (largura do pico de difração a meia altura de 0,34°), e um valor de 42,8 nm depois do tratamento térmico (largura do pico de difração a meia altura de 0,40°).

A aplicação de um tratamento térmico deveria permitir o relaxamento de tensões que os filmes finos podem estar a sofrer. No entanto, verifica-se que, com o tratamento térmico, o pico de difração da camada hastelloy afastou-se ainda mais dos valores 2θ indicados pela ficha ICCD (43,24°) passando de 43,54° para 43,64° depois do tratamento térmico.

Concluindo o estudo da difração de raios-X, verifica-se que a diminuição da quantidade de oxigénio reativo inserida na câmara de deposição, leva à formação de um filme de TiO₂ menos óxido como foi possível observar nos difratogramas do filme bi-camada Ti HA 01 (7

sccm O_2), que não apresentaram picos de difração de TiO_2 intensos, quando comparado com os difratogramas dos filmes bi-camada Ti HA 02 (8 sccm O_2) e Ti HA 03 (9 sccm O_2). Uma vez que o filme bi-camada Ti HA 01 obteve o maior valor de constante de degradação, pode-se concluir que, quanto menor for a quantidade de oxigênio reativo utilizada, mais amorfo será o filme de TiO_2 , maior será o seu valor de rugosidade e maior será a sua eficiência fotocatalítica, pois existe uma maior quantidade de locais de adsorção de moléculas de água.

9. Conclusão

Chegando ao término deste projeto, é possível concluir que os objetivos propostos foram alcançados com sucesso. Através da utilização de hastelloy como substrato para a deposição de filmes finos de TiO₂, foi possível aumentar o seu valor de rugosidade e, mais importante ainda, melhorar o seu desempenho fotocatalítico com resultados significativamente positivos para a implementação deste método alternativo de grande potencial.

Numa fase inicial, efetuou-se deposições de filmes de hastelloy através da pulverização catódica por magnetron com o objetivo de determinar quais os parâmetros de deposição indicados para a obtenção dos valores máximos de rugosidade. Infelizmente, esta técnica de deposição ainda é um processo difícil de controlar devido à ocorrência de fenómenos físicos no seu interior que estão fora de controlo, que podem levar a mudanças de fase do filme, variações de densidade, de homogeneidade e de uniformidade, ou ocorrência de difusão de partículas entre dois materiais. A utilização de um magnetron ou de uma fonte DC pulsada ajudam a reduzir estes problemas, no entanto a sua remoção é um processo difícil. Um dos parâmetros mais suscetível de sofrer alterações durante a deposição é a rugosidade do filme fino, uma vez que estes valores tendem a variar poucos nanómetros. Assim, depositaram-se vários filmes finos de hastelloy com duração de 20 minutos, variando-se a pressão de argon, o valor de bias aplicado e a temperatura de deposição. Depois de produzidos os filmes mediu-se os seus valores de rugosidade através de ensaios de perfilometria.

A perfilometria é uma técnica de medição de superfícies que permite realizar uma medição 2D de uma superfície através da utilização de um perfilómetro, onde uma ponta em diamante vai ser arrastada por uma superfície com uma pressão aplicada muito leve. O movimento da ponta vai acionar um transdutor que vai converter o movimento num sinal elétrico. É uma técnica de tipografia algo limitada quando comparada com outras tecnologias de medição de superfície como a microscopia de força atómica ou a microscopia eletrónica de varrimento, no entanto é uma técnica muito mais barata que permite a obtenção de Ra (média aritmética do perfil) um dos possíveis parâmetros de estudo da rugosidade, e o mais utilizado.

O tratamento de dados fornecidos pela perfilometria deve ser cuidadoso. Quando se lida com medidas na casa do nanómetro o mais pequeno erro pode levar a valores de rugosidade diferentes. Em medições de superfície 3D o erro é diminuído mas em medições 2D o risco é maior. É necessário o fator humano no estudo destes perfis de superfície, para poder olhar para um perfil e decidir se o que está a ver é de facto um pico do filme e não um defeito ou

contaminação provocado por fatores externos. Cálculos de valores de rugosidade por parte de inteligência artificial podem considerar os picos errados para o cálculo, adulterando os valores de rugosidade.

Depois de estudados todos os perfis de superfície e obtidos os valores de rugosidade, determinou-se os parâmetros otimizados para a deposição de hastelloy com o máximo de rugosidade com o objetivo de servir como substrato aos filmes de TiO_2 . O objetivo da hastelloy é potenciar o efeito fotocatalítico dos filmes de TiO_2 e não induzi-lo, pelo que o estudo de otimização dos parâmetros de TiO_2 não faria sentido. Assim, procurou-se produzir filmes de TiO_2 com parâmetros comprovados na produção de filmes finos fotocatalíticos. Apenas se variou a quantidade de gás inerte e reativo, de forma a obter um parâmetro de comparação. Dos filmes de TiO_2 depositados sobre hastelloy, os mais rugosos foram os filmes onde se variou a quantidade de oxigénio utilizado, sendo o filme Ti HA 01 o mais rugoso. Depois disso, procedeu-se à seleção dos filmes mais rugosos para a realização do ensaio fotocatalítico.

O ensaio fotocatalítico é o cerne deste trabalho pois se um filme não apresenta um efeito fotocatalítico, não há valor de rugosidade que o torne eficiente. Verificou-se que as amostras mais rugosas, regra geral, foram as que apresentaram maior valor de constante de degradação, cabendo ao filme Ti HA 01 o valor mais elevado. Procedeu-se a uma nova seleção dos filmes a estudar, tendo sido retirados os filmes que não apresentaram valores mínimos de constante de degradação. Para se confirmar que estes valores de rugosidade e de constante de degradação eram influenciados pela hastelloy, procedeu-se à deposição de filmes de TiO_2 sobre vidro com os mesmos parâmetros de deposição que os congêneres depositados sobre hastelloy. Depois de calculado os seus valores de rugosidade, procedeu-se ao ensaio fotocatalítico para este novo grupo de filmes. Os resultados foram bastante conclusivos, com os filmes depositados sobre hastelloy a apresentarem valores de rugosidade duas vezes maiores que os filmes depositados sobre vidro e valores de constante de degradação até três vezes superiores, com o filme Ti HA 01 à cabeça como o mais eficaz.

Chegado a esta conclusão, procedeu-se à aplicação de um tratamento térmico a ambos os grupos de filmes. O objetivo seria a transformação de fase anatase amorfa do TiO_2 em fase anatase cristalina de forma a aumentar a eficiência fotocatalítica. No entanto, os valores de degradação reduziram a pique para ambos os grupos de amostras. Concluiu-se que o aumento de temperatura levou a uma expansão térmica da hastelloy exercendo forças de tensão/compressão sobre os filmes de TiO_2 , filmes esses que viram ocorrer uma transformação de fase anatase em fase rutilo, fase menos eficiente para a fotocatalise.

É importante referir que a interação entre o substrato hastelloy e o filme fino de TiO_2 não é perfeitamente clara visto serem materiais de natureza diferente. Foi possível observar, através de espectros de difração de raios-X, que a hastelloy, durante o processo de deposição, organiza-se numa fase diferente da habitual devido à energia cinética que recebe do movimento das partículas que colidem com a sua superfície, e que não consegue escoar devido à formação do filme de TiO_2 , um óxido metálico que torna a transferência de calor com o meio mais difícil. Verificou-se ainda que a razão do sucesso do filme bi-camada Ti HA 01 está relacionada com a sua fase mais amorfa que os restantes filmes, que promoveu o aumento de rugosidade e, conseqüentemente, da eficiência fotocatalítica, pois existe uma maior quantidade de locais de adsorção de moléculas de água.

Resumindo, a utilização de hastelloy como substrato para filmes de TiO_2 é um método que aparenta ser eficaz no potenciamento da capacidade fotocatalítica, mas que se encontra ainda numa fase embrionária, sendo necessário mais informação sob a forma como interage com o filme fino de TiO_2 e se é possível obter resultados similares com utilização de diferentes substratos. Devidamente investigado, este método será um bom complemento à dopagem do TiO_2 para produção de revestimentos fotoativos.

Bibliografia

- [1] F. J. Benitez, F. J. Real, J. L. Acero, and C. Garcia, "Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, no. 2, pp. 278–87, Nov. 2006.
- [2] "MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, DO MAR, DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO," *Decreto-Lei n.º 127/2013*, pp. 5324–5389, 2013.
- [3] C. C. Kaan and A. A. Aziz, "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review," *Dep. Civ. Eng. Fac. Enginnering, Univ. Malaya, Índia*, 2009.
- [4] J. Blanco, S. Malato, P. Fernández-Ibañez, D. Alarcón, W. Gernjak, and M. I. Maldonado, "Review of feasible solar energy applications to water processes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 6–7, pp. 1437–1445, Aug. 2009.
- [5] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M. I. Maldonado, J. Cáceres, and W. Gernjak, "Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview," *Sol. Energy*, vol. 75, no. 4, pp. 329–336, Oct. 2003.
- [6] A. L. N. Mota, "Advanced Oxidation Processes and their application in the petroleum industry: a review," *Brazilian J. Pet. gas*, vol. 2, pp. 122–142, 2008.
- [7] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol.*, vol. 1, no. March, pp. 1–21, 2000.
- [8] K. J. A. Raj and B. Viswanathan, "Effect of surface area , pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile," *Indian J. Chem.*, vol. 48A, no. October, pp. 1378–1382, 2009.
- [9] S. Parra, S. Elena Stanca, I. Guasaquillo, and K. Ravindranathan Thampi, "Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 51, no. 2, pp. 107–116, Jul. 2004.
- [10] K. Pirkanniemi, "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application : a review," *Chemosphere*, vol. 48, pp. 1047–1060, 2002.
- [11] D. Robert and S. Malato, "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification.," *Sci. Total Environ.*, vol. 291, no. 1–3, pp. 85–97, May 2002.
- [12] C. J. Tavares, S. M. Marques, T. Viseu, V. Teixeira, J. O. Carneiro, E. Alves, N. P. Barradas, F. Munnik, T. Girardeau, and J.-P. Rivière, "Enhancement in the photocatalytic nature of nitrogen-doped PVD-grown titanium dioxide thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, p. 113535, 2009.

- [13] H. H. Mohamed and D. W. Bahnemann, "The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 128, pp. 91–104, Nov. 2012.
- [14] a Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, Dec. 2008.
- [15] A. Mills and S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol.*, vol. 108, no. 1997, pp. 1–35, 2000.
- [16] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, Mar. 2008.
- [17] P. a Pekakis, N. P. Xekoukoulotakis, and D. Mantzavinos, "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis," *Water Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 1276–86, Mar. 2006.
- [18] D.-H. Tseng, L.-C. Juang, and H.-H. Huang, "Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in Aqueous Suspension," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, no. 2, pp. 1–9, 2012.
- [19] C. Sahoo, a. K. Gupta, and A. Pal, "Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag⁺ doped TiO₂," *Desalination*, vol. 181, no. 1–3, pp. 91–100, Sep. 2005.
- [20] a. Guillén-Santiago, S. a. Mayén, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, a. Maldonado, and M. D. L. L. Olvera, "Photocatalytic degradation of methylene blue using undoped and Ag-doped TiO₂ thin films deposited by a sol–gel process: Effect of the ageing time of the starting solution and the film thickness," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, no. 1–3, pp. 84–87, Oct. 2010.
- [21] Y. Galagan and W.-F. Su, "Reversible photoreduction of methylene blue in acrylate media containing benzyl dimethyl ketal," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 195, no. 2–3, pp. 378–383, Apr. 2008.
- [22] D. Ketenoglu and B. Ünal, "Influence of surface roughness on the electrical conductivity of semiconducting thin films," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 392, no. 14, pp. 3008–3017, Jul. 2013.
- [23] C.-C. Kuo and Y.-R. Chen, "A new method to characterizing surface roughness of TiO₂ thin films," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 49, no. 3, pp. 410–414, Mar. 2011.
- [24] P. Klapetek, D. Neř, and C. Anderson, "Gwyddion user guide."
- [25] M. Mills, "Basic Structure of a stylus profilometer," *Taylor Hobson Precis.*, no. December, pp. 1–4, 2005.

- [26] T. Sensor, F. Compensation, and O. Lever, “Topography Sensor Technology for Stylus Profilers,” *KLA Tencor*, pp. 1–3.
- [27] D.-H. Lee and N.-G. Cho, “Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 10, p. 105601, Oct. 2012.
- [28] V. I. Inc., “Dektak 150 Surface Profiler.” pp. 1–4.
- [29] W. F. Smith, *McGrawHill, Princípios de ciência e engenharia de materiais*. 1996, pp. 833–834.
- [30] “<http://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/> (visitado a 15/09/2014).” .
- [31] R. Branco, “Espectroscopia na Região do Ultravioleta/visível,” *Univ. Fed. do Pará, Inst. Tecnol. Fac. Eng. Químicas*, 2010.
- [32] O. L. Alves, “Caracterização de Catalisadores por UV-Vis DRS,” *Laboratório Química do Estado Sólido, Inst. Química*, pp. 1–22.
- [33] “<http://pharmaxchange.info/press/2011/12/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy-principle/> (17/09/2014).” .
- [34] H. Chang, C. Su, C. Lo, L. Chen, T. Tsung, and C. Jwo, “Photodecomposition and Surface Adsorption of Methylene Blue on TiO₂ Nanofluid Prepared by ASNSS,” *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 12, pp. 3334–3337, 2004.
- [35] “<http://www.mundoeducacao.com/quimica/distribuicao-eletronica-no-diagrama-pauling.htm> (25/09/2014).” .
- [36] A. J. dos S. Monteiro, “Revestimentos Multicamada PVD com comportamento electrocrômico,” *Univ. do Minho - Braga; Diss. Mestr.*, pp. 26–56, 2004.
- [37] C. Tavares, “Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo,” *Univ. do Minho - Braga; Tese Doutor.*, pp. 11–27, 2002.
- [38] “<http://recursos.cnice.mec.es/biosfera/alumno/1bachillerato/cristalizacion/contenido1.htm> (22/09/2014).” .
- [39] J. O. Carneiro, S. Azevedo, F. Fernandes, E. Freitas, M. Pereira, C. J. Tavares, S. Lanceros-Méndez, and V. Teixeira, “Synthesis of iron-doped TiO₂ nanoparticles by ball-milling process: the influence of process parameters on the structural, optical, magnetic, and photocatalytic properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 21, pp. 7476–7488, Jul. 2014.
- [40] A. Zaleska, “Doped-TiO₂ : A Review,” *Dep. Chem. Technol. Gdansk Univ. Technol. 80-952-Gdansk, Pol.*, no. 1, pp. 157–164, 2008.
- [41] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, and D. D.

- Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012.
- [42] A. Arya, G. K. Dey, V. K. Vasudevan, and S. Banerjee, "Effect of chromium addition on the ordering behaviour of Ni – Mo alloy: experimental results vs . electronic structure calculations," *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 3301–3315, 2002.
- [43] *American Society for Metals, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, "Properties and Selection of Metals", Thaddeus B. Massalski, pag. 1610-1611. .*
- [44] Haynes INternacional, "HASTELLOY ® B-3 ® alloy," 1995.
- [45] C. Steinbruchel, "A Simple Formula for Low-Energy Sputtering Yields," *Appl. Phys. A*, vol. 36, pp. 37–42, 1985.
- [46] N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, "Transparent conducting Nb-doped anatase TiO₂ (TNO) thin films sputtered from various oxide targets," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 11, pp. 3101–3104, Mar. 2010.
- [47] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, and M. a. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no. 2, pp. 91–105, Apr. 2002.
- [48] J. C.-S. Wu and C.-H. Chen, "A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol–gel method," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 163, no. 3, pp. 509–515, May 2004.
- [49] X. Z. Li and F. B. Li, "Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 11, pp. 2381–2387, 2001.
- [50] X. Wang, X. Hou, W. Luan, D. Li, and K. Yao, "The antibacterial and hydrophilic properties of silver-doped TiO₂ thin films using sol–gel method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 20, pp. 8241–8246, Aug. 2012.
- [51] F. B. Li and X. Z. Li, "The enhancement of photodegradation efficiency using Pt – TiO₂ catalyst," *Chemosphere*, vol. 48, pp. 1103–1111, 2002.
- [52] M. J. Powell, C. W. Dunnill, and I. P. Parkin, "N-doped TiO₂ visible light photocatalyst films via a sol–gel route using TMEDA as the nitrogen source," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 281, pp. 27–34, May 2014.
- [53] K. Takeshita, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima, and T. Ohno, "Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 177, no. 2–3, pp. 269–275, Jan. 2006.
- [54] M. J. Mattle and K. R. Thampi, "Photocatalytic degradation of Remazol Brilliant Blue® by sol–gel derived carbon-doped TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140–141, pp. 348–355, Aug. 2013.

- [55] A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska, and J. Hupka, "Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, no. 1–2, pp. 92–100, Jan. 2008.
- [56] J. Yu, M. Zhou, B. Cheng, and X. Zhao, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N,S-codoped TiO₂ powders," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 176–184, Mar. 2006.
- [57] Ji Sun IM, "Investigation of multielemental catalysts based on decreasing the band gap of titania for enhanced visible light photocatalysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, pp. 183–188, 2009.
- [58] C. de J. R. Lopes, "Preparação e caracterização de filmes finos de Ti-Si-C sintetizados a baixas temperaturas.," *Univ. do Minho; Tese Mestrado*, 2009.
- [59] A. F. Feil, "Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_x formados por dc magnetron sputtering reativo: transição estrutural," *Pontifícia Univ. Católica do Rio Gd. do Sul - Porto Alegre; Diss. Mestr.*, 2006.
- [60] E.M. F. Ribeiro, "Preparação de revestimentos sobre superfícies tridimensionais," *Univ. do Minho; Diss. Mestr.*, p. 2003, 2003.
- [61] W. D. Sproul, D. J. Christie, and D. C. Carter, "Control of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp. 1–17, Nov. 2005.
- [62] I. Safi, "Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films : a review," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 127, pp. 203–219, 2000.
- [63] W. Somkhunthot, T. Burinprakhon, I. Thomas, and T. Seetawan, "Bipolar Pulsed-DC Power Supply for Magnetron Sputtering and Thin Films Synthesis," *Elektr. J. Electr. Eng.*, vol. 9, no. 2, pp. 20–26, 2007.